

**Bildung und Verhalten
von Allyldiazonium-Ionen und
Allylkationen bei
Desaminierungsreaktionen**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von
Dieter Hasselmann
aus Lübeck

Marburg 1967

Fotodruck von Erich Mauersberger in Marburg

Bildung und Verhalten von Allyldiazonium-Ionen und Allylkationen bei Desaminierungsreaktionen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Dieter Hasselmann

aus Lübeck

Marburg 1967



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg als Dissertation angenommen am: 28.11.1967

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.1967

Berichterstatter:	Prof. Dr. W. Kirmse
Mitherichterstatter:	Prof. Dr. H. Musso

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I Einleitung und Problemstellung	1
1. Desaminierung und Solvolyse	2
1.1. Carbonium-Ionen als Zwischenstufe	4
1.2. Energiereiche Carbonium-Ionen verbunden mit einer konformativen Kontrolle	7
1.3. Die Diazonium-Ionen-Hypothese von Streitwieser	9
2.1. Zersetzung von Nitrosoacylaminen und Protonierung von Diazoalkanen	11
2.2. Die Kinetik der Protonierung von Diazoalkanen	17
3. Betrachtungen über das Allylsystem	18
4. Zur Isomerisierung von Cyclopropylsystemen	23
5. Der Mechanismus der alkalischen Spaltung von Nitrosoharnstoffen	25
6. Eigenschaften des Vinylldiazomethans	27
II Allyldiazonium-Ionen und Allylkationen durch Protonierung von Vinylldiazomethan	30
1. Umsetzungen von Vinylldiazomethan in o-Xylol	30
1.1. Reaktion mit Essigsäure-1-d	30
1.2. Reaktion mit Deuterotrifluoressigsäure	33
1.3. Reaktionen mit deuterierten Säuren in Gegenwart von Monodeuteromethanol	36
1.3.1. Reaktionen mit Deuterotrifluoressigsäure und Di-deutero-schwefelsäure	36
1.3.2. Reaktion mit Essigsäure-1-d	37
2. Umsetzungen des Vinylldiazomethans in Dimethylformamid/D ₂ O	40
2.1. Reaktion mit Di-deutero-schwefelsäure	41
2.2. Reaktion mit Essigsäure-1-d	42
2.3. Versuche in Gegenwart von Lithiumhalogeniden	46

	Seite
3. Umsetzungen des Vinyldiazomethans in Diglyme/D ₂ O	47
3.1. Reaktion mit Di-deutero-schwefelsäure	47
3.2. Reaktion mit Essigsäure-1-d	48
3.3. Reaktionen mit Di-deutero-schwefelsäure in Gegenwart von Lithiumhalogeniden	49
4. Umsetzungen des Vinyldiazomethans in Deuteromethanol	53
4.1. Reaktionen mit Di-deutero-schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen	53
III Allyldiazonium-Ionen und Allylkationen aus der alkalischen Zersetzung von Nitrosoharnstoffen	56
1. Zersetzung von N-Allyl-N-nitrosoharnstoff in Deuteromethanol	56
1.1. Spaltung mit schwachen Basen in Deuteromethanol	57
1.2. Spaltung mit Methylat in Deuteromethanol	59
2. Zersetzung von N-(γ -d ₁ -Allyl-)N-nitrosoharnstoff in Methanol	63
2.1. Spaltungen mit Methylat und Carbonat in Methanol	64
3. Zersetzung von N-(2-d ₁ -Cyclopropyl-)N-nitrosoharnstoff in Methanol	67
3.1. Spaltung mit schwachen Basen in Methanol	68
IV Zusammenfassung	71

	Seite
V Experimenteller Teil	73
1. Vorbemerkungen	73
2. Ausgangssubstanzen	73
2.1. N-Allyl-N-nitrosoharnstoff	73
2.2. Essigsäure-1-d	74
2.3. N-(trans- β -d ₁ -Allyl-)N-nitrosoharnstoff	75
2.4. N-(2-d ₁ -Cyclopropyl-)N-nitrosoharnstoff	78
2.4.1. Versuche über 2-Brom-cyclopropan-carbonsäure äthylester	78
2.4.2. Versuche über 2.2-Dibrom-cyclopropan-carbon- säure	80
2.4.3. 1-Chlor-2-d ₁ -3-brompropan	86
2.4.4. β -d ₁ - β -Chlor-butyronitril	89
2.4.5. 2-d ₁ -Cyclopropan-carbonsäure	89
2.4.6. 2-d ₁ -Cyclopropyl-harnstoff	90
2.4.7. N-(2-d ₁ -Cyclopropyl-)N-nitrosoharnstoff	92
2.5. Weitere Ausgangsverbindungen	93
3. Vergleichs- und Eichsubstanzen	94
3.1. Essigsäureallylester	94
3.2. Trifluoressigsäureallylester	94
3.3. Allylmethyläther	94
3.4. Ameisensäureallylester	94
3.5. α -d ₁ -Allylmethyläther	94
3.6. β -d-Allylmethyläther	100
3.7. β -d ₁ -Allylmethyläther	103
4. Ausführung der Umsetzungen	105
5. Gaschromatographie	113
6. Kernmagnetische Resonanzspektren	117
7. Massenspektren	121
VI Literaturverzeichnis	127

I Einleitung und Problemstellung

In den letzten Jahrzehnten hat die Frage nach den Mechanismen organisch-chemischer Reaktionen zunehmend an Bedeutung gewonnen¹⁾. Mehr oder minder kurzlebige Carbonium-Ionen, Carbanionen, Radikale oder Carbene²⁾³⁾ wurden als Zwischenstufen vieler Umsetzungen erkannt. Einen wesentlichen Beitrag zum heutigen Stand der theoretischen Chemie lieferten Arbeiten, die sich mit der Chemie von Allylverbindungen beschäftigten⁴⁾. Vielfach sind Allylkationen an den Reaktionen dieser Verbindungsklasse beteiligt. Mögliche Wege zu Allylkationen sind Solvolysen und Desaminierungen geeigneter Systeme.

Bei Desaminierungen wurde schon früh auf die Beteiligung eines Diazonium-Ions als Zwischenstufe hingewiesen⁵⁻⁷⁾. Im Gegensatz zu aromatischen Diazonium-Ionen, die auf Grund ihrer Mesomeriestabilisierung Endstufe der Umsetzung aromatischer Amine mit salpetriger Säure sind, besitzen aliphatische Diazonium-Ionen nur eine geringe Lebensdauer. Nur in zwei, besonders günstigen Fällen konnte von H. Reimlinger⁸⁾ und K. Bott⁹⁾ ein aliphatisches Diazoniumsalz isoliert werden. Über das instabile aliphatische Diazonium-Ion ist im Gegensatz zum eingehend untersuchten aromatischen Vertreter nur wenig bekannt. In einer neueren Zusammenfassung über Desaminierungen wird das aliphatische Diazonium-Ion noch als "hypothetische Zwischenstufe" bezeichnet¹⁰⁾. Erst vor kurzer Zeit konnte die Existenz des aliphatischen Diazonium-Ions als einer echten Zwischenstufe belegt werden¹¹⁻¹⁵⁾.

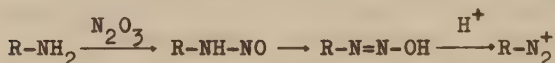
In der vorliegenden Arbeit sollen die Bildung und das Verhalten des unsubstituierten Allyldiazonium-Ions und Allylkations bei Desaminierungsreaktionen näher untersucht werden. Drei Wege zur Bildung dieser Zwischenstufen wurden eingeschlagen: Erstens die Umsetzung von Vinyl Diazomethan mit Säuren in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität, zweitens die alkalische Spaltung von N-Allyl-N-nitroso-

harnstoff mit Basen, drittens die Zersetzung von N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff, die über das Cyclopropyldiazonium-Ion zum "freien" Allylkation führen sollte. Die Rolle des Allyldiazonium-Ions, des Allylkations und von Ionenpaaren in diesen Reaktionen wird diskutiert, ebenso der Einfluß der Lösungsmittelpolarität. Diazonium-Ionen und Solvolysereaktionen als Quelle von Carbonium-Ionen werden verglichen.

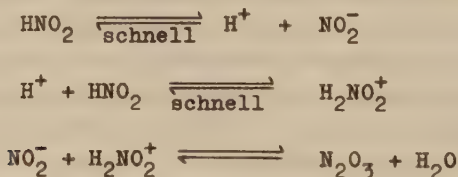
1. Desaminierung und Solvolyse

Es seien kurz folgende Reaktionen angeführt, die primär zur Stufe des aliphatischen Diazonium-Ions führen sollten:

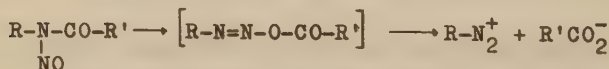
1. Die Nitrosierung primärer aliphatischer Amine



Da die Reaktionsgeschwindigkeit 2. Ordnung bezüglich der Konzentration der salpetrigen Säure gefunden wird¹⁶⁾, ist N_2O_3 als nitrosierendes Agens anzusehen¹⁷⁾. Weiterhin bestehen Hinweise auf folgendes vorgelagertes Gleichgewicht¹⁸⁾:



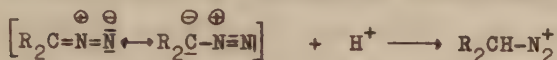
2. Die Zersetzung von Nitrosoacylaminen



Reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend ist die Umlagerung des Nitrosoamids in den Diazoester¹⁹⁾²⁰⁾. Letzterer konnte in der aliphatischen Reihe nie isoliert werden, jedoch erhielt man Hinweise auf seine Bildung beim Studium der entsprechen-

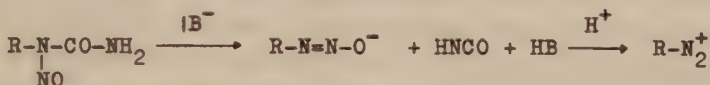
den N-Nitroamide²¹⁾.

3. Die Addition von Protonen an Diazoalkane⁶⁾⁷⁾¹⁷⁾



Auf die Kinetik der Protonierung von Diazoalkanen wird an anderer Stelle eingegangen werden.

4. Die Spaltung von Nitrosoharnstoffen mit Basen



Über die bei der Spaltung auftretenden Zwischenstufen, die durch zahlreiche Experimente weitgehend gesichert sind²²⁻²⁹⁾, berichtet ein späterer Abschnitt ausführlicher.

In allen hier angeführten Fällen zerfällt das primär gebildete aliphatische Diazonium-Ion äußerst rasch¹¹⁾¹²⁾¹⁷⁾²²⁾³⁰⁻³⁵⁾. Die dabei erhaltenen Produkte können aus der labilen Zwischenstufe formal mit Hilfe von Substitutions-, Eliminierungs- oder Umlagerungsreaktionen abgeleitet werden. Meist lassen sie sich mit einem Zerfall des Diazonium-Ions in ein Carbonium-Ion und Stickstoff vereinbaren.



Schon 1928 wurde eine solche Behauptung aufgestellt³⁰⁾, als noch wenige detaillierte Informationen über das Verhalten von Carbonium-Ionen bekannt waren. Seit 1950 wurde ein Reaktionsverlauf über Carbonium-Ionen allgemein als richtig anerkannt. Die Arbeit der folgenden Jahre galt vor allem den Unterschieden zwischen Desaminierungen und verwandten S_N1-Reaktionen. Gemeinsamkeiten dieser Reaktionen und Besonderheiten, die bei der Desaminierung beobachtet werden, sollen im folgenden zur Darstellung des heutigen Standes aufgezeigt werden.

1.1. Carbonium-Ionen als Zwischenstufe

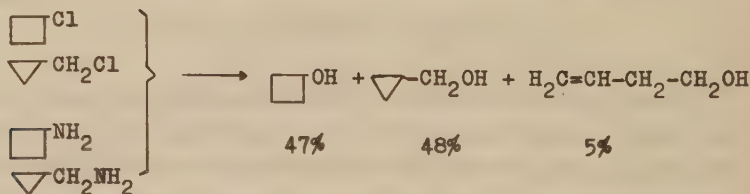
Bei der Desaminierung von Crotylamin und α -Methylallylamin mit wässriger HNO_2 erhält man die gleichen Produktverhältnisse, die sich auch aus der Silberionen-katalysierten Solvolyse der entsprechenden Chloride ergeben³⁶⁾.

Tabelle 1

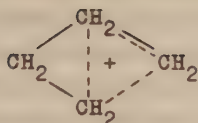
	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ %	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ %
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{NaNO}_2/\text{HClO}_4$	47	53
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{O}$	45	55
$\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}_3\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{NaNO}_2/\text{HClO}_4$	31	69
$\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_3\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{O}$	34	66

Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt man auch beim Vergleich der Solvolyse von Chlormethylcyclopropan und Cyclobutylchlorid mit der Desaminierung der entsprechenden Amine. In beiden Fällen erhält man die gleichen Mengen von Cyclobutanol, Cyclopropylcarbinol und Allylcarbinol³³⁾.

Tabelle 2



Die leichte Umwandlung von Cyclopropylcarbinyl- und Cyclobutylderivaten bei der Desaminierung und Solvolyse führte hier zum Vorschlag der unsymmetrischen, bicyclischen Zwischenstufe, des Bicyclobutonium-Ions:



Die Formolyse des Allylcarbinyl- α, α - d_2 -tosylats stützt diese Hypothese, da man im erhaltenen Cyclopropylcarbinylformiat eine statistische Verteilung der markierten Methylengruppe fand³⁷⁾. Weitere Desaminierungen und Solvolysen von Cyclopropylcarbinylsystemen untermauerten die Beteiligung des nicht-klassischen Bicyclobutonium-Ions³⁸⁻⁴¹⁾.

Auch bei den Desaminierungen von 1-Aminopropan-1,1- d_2 ⁴²⁾, an C_1, C_2 oder C_3 deuteriertem n-Butylamin⁴³⁾, 1,1- d_2 -Isobutylamin⁴⁴⁾⁴⁵⁾ und von an C_1 oder C_2 mit Deuterium oder ^{14}C -markiertem n-Propylamin⁴⁶⁾ wurde die Beteiligung einer nicht-klassischen Zwischenstufe, eines protonierten Cyclopropanes, wahrscheinlich gemacht.

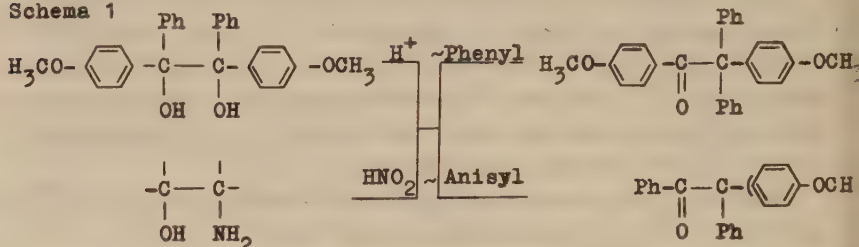
Die angeführten Beispiele zeigen, daß bei einigen S_N1 -Reaktionen und Desaminierungen offensichtlich die gleiche Zwischenstufe, ein Carbonium-Ion, durchlaufen wird.

Es finden sich jedoch auch Beispiele, auf die diese Interpretation nicht anwendbar ist. Aus ihnen werden gewisse Unterschiede zwischen Solvolyse und Desaminierung offensichtlich. Im Gegensatz zur Solvolyse von n-Alkylsulfonsäureestern, bei denen nur primäre Produkte erhalten werden³⁴⁾, ergeben sich aus der Behandlung von n-Alkylaminen mit wässriger HNO_2 neben den primären Alkoholen auch die sekundären Isomeren, die aus einer Umlagerung hervorgegangen sein müssen. Aus n-Butylamin mit $NaNO_2/HCl$ erhielten Whitmore und Langlois⁴⁷⁾ neben 30,2% an n-Butylderivaten (25% n-Butanol, 5,2% n-Butylchlorid) auch 16% an sekundären Produkten (13,2% Butanol-2, 2,8% 2-Chlorbutan), außerdem 36,5% des Eliminierungsprodukts Buten-1. Isobutyl-alkohol, t-Butanol oder Isobutylene wurden nicht gefunden.

Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden betrachteten Reaktionstypen wird augenscheinlich, wenn man die

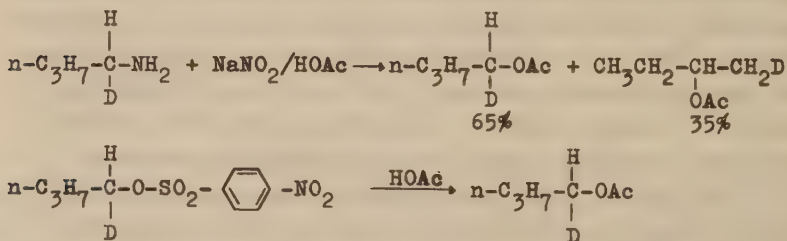
relativen Wanderungsgeschwindigkeiten konkurrierender Gruppen heranzieht. Das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten von p-Anisyl zu Phenyl beträgt bei der Pinakolinumlagerung von 1,2-Dianisyl-1,2-diphenylglykol 500⁴⁸⁾, während man bei der Desaminierung des entsprechend substituierten 2-Aminoäthanolis nur ein Verhältnis von 1,56 erhielt⁴⁹⁾.

Schema 1



Solvolyse und Desaminierung verlaufen trotz der angeführten Unterschiede sterisch doch recht ähnlich, teils unter Konfigurationsumkehr, teils unter Racemisierung. Dies wurde an optisch aktiven Aminen und Estern, die in der α -Stellung Wasserstoff und Deuterium tragen, bewiesen³⁴⁾. So erhielt man bei der Acetolyse von 1-Butyl-1-d-p-nitrobenzolsulfonat nur 1-Butyl-1-d-acetat mit 85% Inversion. Die Desaminierung von 1-Aminobutan-1-d mit NaNO_2 in Eisessig lieferte neben 1-Butyl-1-d-acetat mit 69% Inversion auch beträchtliche Mengen des durch Umlagerung entstandenen sek.-Butylderivats.

Schema 2



Da bei den racemischen Solvolyseprodukten keine Umlagerungsprodukte gefunden werden, muß das als Zwischenstufe der Reaktion angenommene Carbonium-Ion viel schneller mit dem Lösungsmittel, hier Essigsäure, reagieren, als es sich umlagert. Die Zwischenstufe zeigt demnach große Selektivität im Sinne einer direkten Substitution. Die aus der Desaminierung hervorgehenden Carbonium-Ionen lagern sich dagegen noch teilweise um. Ihre Selektivität bezüglich der Substitution scheint daher weitaus geringer zu sein.

Mehrere Autoren entwickelten unterschiedliche Hypothesen, um für die Besonderheiten der Desaminierung eine Erklärung zu finden.

1.2. Energiereiche Carbonium-Ionen verbunden mit einer konformativen Kontrolle
(J.D.Roberts³³), D.C.Cram⁵⁰, C.J.Collins⁵¹⁾⁵²⁾⁵³)

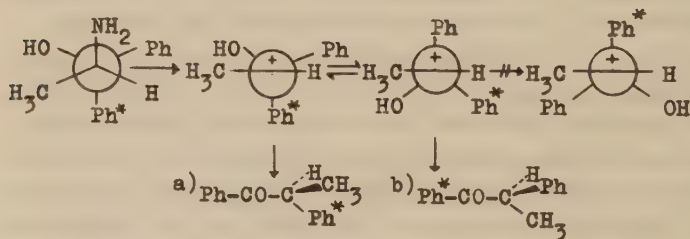
Gemeinsame Grundlage aller Ansätze, die Besonderheiten bei der Desaminierung zu erklären, ist die große Instabilität des aliphatischen Diazonium-Ions. Der Zerfall dieses Ions erfordert nur einen geringen Energieaufwand; die Reaktion ist vielleicht sogar leicht exotherm⁵⁴). Die austretende Gruppe Stickstoff unterscheidet sich beträchtlich von Halogenid oder Sulfonat als austretender Gruppe: 1. Der Stickstoff trägt keine elektrische Ladung, daher spielen Coulomb-Wechselwirkungen im Übergangszustand allenfalls eine untergeordnete Rolle; 2. molekularer Stickstoff ist eine sehr stabile Einheit, infolgedessen ist die treibende Kraft zu seiner Bildung ausgesprochen hoch⁵⁵). Die aus Desaminierung und Solvolyse hervorgehenden Carbonium-Ionen besitzen demnach einen großen Energieunterschied. Während für die Solvolyse von Sulfosäureestern eine Aktivierungsenergie von ungefähr 30 kcal/Mol erforderlich ist, wird für den Bindungsbruch im Diazonium-Ion nur eine Aktivierungsschwelle von 3-5 kcal/Mol angenommen.

Nach der Hypothese von Roberts, Gram und Collins resultiert aus der Desaminierung ein sogenanntes "heißes", "hoch-energetisches", "nicht solvatisiertes" Carbonium-Ion von kurzer Lebensdauer. Die Beteiligung des Lösungsmittels und von Nachbargruppen spielt nur eine untergeordnete Rolle. Ein Abschirmeffekt durch die ungeladene Stickstoffmolekel tritt nicht auf. Unterschiede der beiden Reaktionstypen lassen sich somit auch bei der Annahme einer gemeinsamen Zwischenstufe, eines Carbonium-Ions, durch den verschiedenen Energieinhalt deuten.

Entscheidend für das weitere Schicksal des "heißen" Carbonium-Ions ist seine Lebensdauer und die Orientierung seiner nächsten Nachbarn. Ist seine mittlere Lebensdauer geringer als die zur Rotation um die $C_{\alpha}-C_{\beta}$ -Bindung erforderliche Zeit, so wird auf Grund der günstigen Wechselwirkung des unbesetzten p-Orbitals des positiven Kohlenstoffs mit dem Orbital der C_{β} -R-Bindung stets der Substituent in trans-Stellung zum austretenden Stickstoff der Wanderung unterliegen. Die Besetzung der einzelnen Konformationen im Amin wird damit bestimmend für das Produktverhältnis.

Collins und Mitarbeiter markierten eine Phenylgruppe im 2-Amino-1,1-diphenylpropanol stereospezifisch mit $^{14}C^{52)53)}$. Von den beiden Diastereomeren sei eines in seiner stabilsten Konformation betrachtet:

Schema 3



Die Desaminierung führte mit 88% unter Inversion zum Keton a) mit überwiegender Wanderung des markierten Phenyls. Das Keton b) entstand zu 12% unter Retention. Hier wanderte hauptsächlich der nicht markierte Phenylrest. Das Auftreten des Ketons b) und das Fehlen weiterer Produkte beweist, daß die Lebensdauer des Carbonium-Ions nur gerade so groß ist, um eine teilweise Rotation um die zentrale $C_{\alpha}-C_{\beta}$ -Bindung zu gestatten.

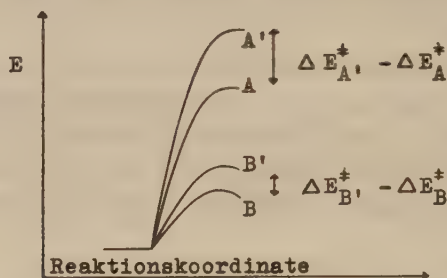
Diese Ergebnisse sind mit der Annahme "heißer" Carbonium-Ionen gut erklärbar. Das aliphatische Diazonium-Ion ist bei der Hypothese einer konformativen Kontrolle nicht erforderlich, da das Besetzungsverhältnis der Konformationen im Amin und Diazonium-Ion sehr ähnlich sein dürfte¹¹⁾.

1.3. Die Diazonium-Ionen-Hypothese von Streitwieser

Die obige Hypothese energiereicher Carbonium-Ionen ist jedoch nicht imstande, das Auftreten unterschiedlicher Produktverhältnisse bei diastereomeren Aminen in cyclischen Systemen zu erklären. In der Terminologie jenes Mechanismus sollte aus diastereomeren Aminen das gleiche Carbonium-Ion erhalten werden⁵⁶⁾. Streitwieser behauptet in seiner "Diazonium-Ionen-Hypothese", daß durch den leichten Zerfall des aliphatischen Diazonium-Ions die Aktivierungsenergien konkurrierender Reaktionen weitgehend einander angeglichen sind. Dann werden synchrone Eliminierung, Umlagerung und Angriff des Lösungsmittels im Sinne einer S_N2 -Reaktion vergleichbar mit der unimolekularen Bildung des Carbonium-Ions. Eine einfache Gegenüberstellung einer Solvolyse A mit einer Aktivierungsenergie von 25 kcal/Mol und eines Diazonium-Zerfalls B mit einer Aktivierungsenergie von 5 kcal/Mol zeigt, daß zwei konkurrierende Reaktionen A' und B', deren Aktivierungsenergien jeweils 20% höher liegen als die Hauptreaktion, sehr unterschiedlich zu den Endprodukten beitragen: im Falle der Solvolyse zu 0,02%, im Falle der Desaminierung

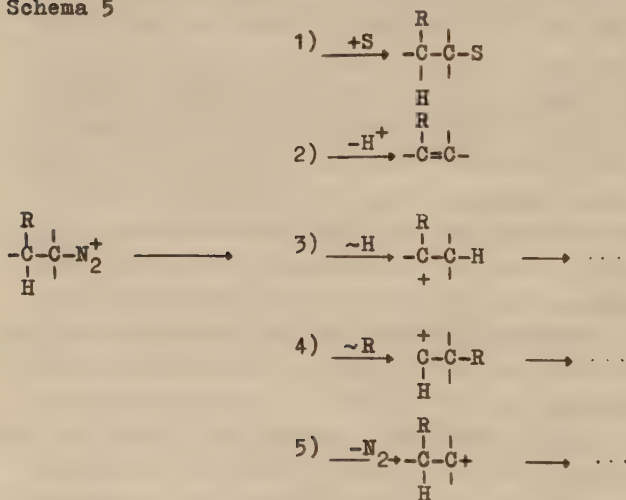
zu 16% (vergl. auch J.A.Berson⁵⁵⁾, S.206-7). Diese komprimierte Energieskala soll den konkurrierenden Angriff verschiedener Agentien am Diazonium-Ion als gemeinsamer Zwischenstufe erlauben³⁴⁾ (siehe Schema 4).

Schema 4



Die möglichen Konkurrenzreaktionen an der gemeinsamen Diazonium-Stufe möge folgendes Schema verdeutlichen:

Schema 5



Auf dem Wege 1) soll das Lösungsmittel S mit der Diazo-
gruppe im Sinne einer S_N2 -Reaktion in Beziehung treten. Kann

ein stabileres Carbonium-Ion gebildet werden, so erfolgt die Wanderung von H (3) oder R (4) synchron mit der Abspaltung der Stickstoffmolekel aus der trans-Stellung. Wiederum wird eine konformative Kontrolle wirksam, die sich auch aus dem Modell des "heißen" Carbonium-Ions ergab. Als neues Kriterium bringt Streitwieser einen partiellen S_N2 - und E2-Charakter für Substitution und Eliminierung am Diazonium-Ion, der experimentell durch Desaminierungen mit vorwiegender Inversion belegt wird³⁴⁾.

Eine teilweise Inversion bei solvolytischen S_N1 -Reaktionen wird mit einer Unterstützung der Heterolyse durch das Lösungsmittel bei gleichzeitiger Abschirmung der Vorderseite durch die austretende negative Gruppe erklärt⁵³⁾. Eine solche Hilfe durch das Lösungsmittel ist bei der geringen Aktivierungsschwelle des Diazonium-Zerfalls nicht erforderlich; dem neutralen Stickstoffmolekül wird man kaum einen nennenswerten Abschirmeffekt zusprechen können. Daher scheint die Beteiligung einer S_N2 -Substitution bei Desaminierungen eine Erklärungsmöglichkeit zu sein¹¹⁾¹²⁾¹³⁾¹⁵⁾.

2.1. Zersetzung von Nitrosoacylaminen und Protonierung von Diazoalkanen

Die Ionenpaar-Hypothese

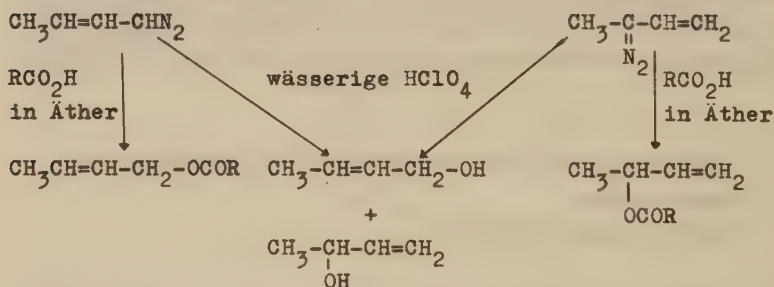
Einen erheblichen Einfluß auf den Ablauf polarer Reaktionen übt das Reaktionsmedium aus; diese Tatsache ist seit langem bekannt. Im Gegensatz zu Desaminierungen aliphatischer Amine, die ein stark polares Medium erfordern, lassen sich die Zersetzung von Diazoalkanen mit Säuren und die Umlagerung von Nitrosoacylaminen in Lösungsmitteln mit einem weiten Polaritätsspektrum durchführen.

Sowohl die Zersetzung von Nitrosoacylaminen, die Reaktion aliphatischer Amine mit HNO_2 , als auch die Addition von Protonen an Diazoalkane verlaufen in polaren Lösungsmitteln wie Wasser oder Eisessig über die gemeinsame Zwischenstufe

eines Carbonium-Ions. Behandelt man n-Diazopropan mit wässriger Perchlorsäure, so gelangt man zum gleichen Gemisch von n- und i-Propanol²⁰⁾, wie man es auch aus der Desaminierung von n-Propylamin erhält. Setzt man dagegen n-Diazopropan in Äther oder Benzol mit Benzoesäure um, gelangt man nur zum Benzoesäure-n-propylester ohne nachweisbare Menge der isomeren Verbindung⁵⁷⁾.

Ein weiteres Beispiel für den Lösungsmiteleinfluß erhielt man bei der Protonenaddition an Diazoalkene. Die isomeren Diazobutene reagieren mit 3,5-Dinitrobenzoesäure in Äther zu den entsprechenden Estern ohne Allylumlagerung, während aus der Reaktion mit Perchlorsäure in Wasser ein identisches Produktverhältnis isomerer Butenole resultiert⁵⁸⁾. Letzteres wurde auch bei der Desaminierung der isomeren Amine erhalten³³⁾.

Schema 6



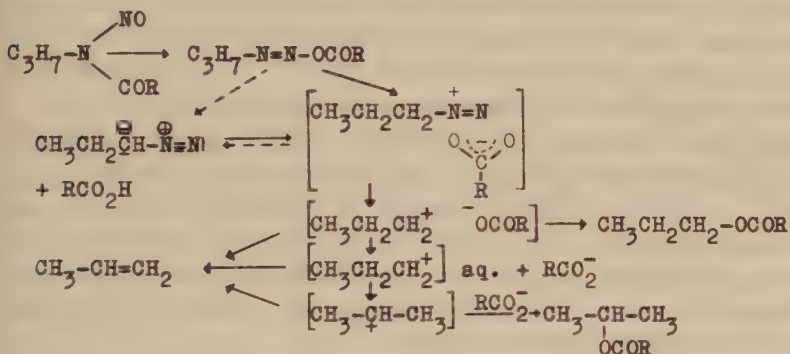
Ein Beispiel für das Isomerisierungsverhältnis als Funktion der Lösungsmittelpolarität bei der Zersetzung von N-Nitroamiden gab White²¹⁾⁵⁹⁾.

Die Reaktionen in polaren und unpolaren Lösungsmitteln scheinen sich nur quantitativ zu unterscheiden, da man bei Gruppen extremer Umlagerungstendenz, wie z.B. Neopentyl, auch im unpolaren Medium Wanderung findet⁵⁸⁾.

Wegen offensichtlicher Gemeinsamkeiten zwischen der Desaminierung von Aminen und den Zersetzungen der Nitroso-

acylamine und der Diazoalkane wurde ein Carbonium-Diazonium-Ionen-Mechanismus auch für die zuletzt erwähnten Umsetzungen angenommen²⁰⁾. Das weitgehende Ausbleiben einer Isomerisierung führte Huisgen zum Postulat eines Ionenpaar-Mechanismus im unpolaren Reaktionsmedium. Huisgen gibt für den Zerfall des N-(n-Propyl-)N-nitrosoamids und des n-Diazopropans folgendes Schema an:

Schema 7



Im inerten Solvens kommt es nicht zur Wechselwirkung der Reaktionspartner mit den Lösungsmittelmolekülen. Die geringe Dielektrizitätskonstante wird ein Auseinanderdiffundieren von Ionen weitgehend erschweren. So kommt es innerhalb des orientierten Ionen-Assoziats ohne Umlagerung zur Reaktion der Komponenten²²⁾. Die primäre Formulierung eines Diazonium-Ionenpaares ist nicht notwendigerweise erforderlich, da auch ein Carbonium-Ionenpaar den Resultaten Genüge tun würde. Zusatz von Carboxylat-Ionen beeinflusst die Zersetzung von Nitrosoacylaminen nicht, jedoch wurde ein Säureaustausch mehrfach beobachtet²⁰⁾⁵⁴⁾⁶⁰⁾. Eine Alkylierung des Lösungsmittels beim Zerfall des Diazoesters in Methanol wird durch Dissoziation des Ionenpaares im Zuge der Solvata-tion erklärt. Das solvatisierte Diazonium-Ion soll dann einem S_N¹-Zerfall unterliegen⁵⁴⁾. Das Auftreten freien Diazo-

alkans machte den Austausch des Säurerestes bei den Nitrosoacylaminen primärer Amine verständlich. Bei der Thermolyse des optisch aktiven N-(1-Butyl-1-d-)N-nitrosoacetamids resultierte ein inaktives Gemisch aus 22% n-Butylacetat, 56% n-Butyl-1-d-acetat und 22% n-Butyl-1,1-d₂-acetat³⁴⁾, während die Zersetzung der nicht deuterierten Verbindung in Gegenwart von Monodeuteroessigsäure ein n-Butylacetat ergab, das 21-26% der monodeuterierten Verbindung enthielt³⁴⁾.

Die Resultate der Nitrosoamid-Zersetzung sekundärer Amine finden mit einem derartigen Diazoalkan-Mechanismus keine Erklärung, da hier bei optisch aktiven Vertretern Produkte mit teilweiser Retention erhalten wurden²⁰⁾²¹⁾. Beispielsweise zeigte die Zersetzung des optisch aktiven N-(1-Phenyläthyl-)N-nitroso-2-naphthamids, dessen Carbonylgruppe mit ¹⁸O markiert worden war, 81% Retention und 19% Inversion⁶¹⁾. 69% der ¹⁸O-Markierung waren in der Carbonylgruppe verblieben, sowohl im aktiven als auch im racemischen Endprodukt. Bei der Reaktion in CH₃CO₂D wurde kein Wasserstoff gegen Deuterium ausgetauscht, was einen streng intramolekularen Verlauf beweist.

Zersetzung des obigen Nitrosoamids in Gegenwart von Essigsäure lieferte fast völlig racemisierte Acetate. Bei einem Säureaustausch auf der Diazonium-Ion-Stufe sollte man aber recht ähnliche sterische Ergebnisse erhalten⁶¹⁾. Zu einem analogen Resultat führte auch die Zersetzung ¹⁸O-markierten N-Benzhydryl-N-nitrosobenzoats in verschiedenen Lösungsmitteln. In Gegenwart von CH₃CO₂D enthielt das Benzoat nur 0,8%, das Acetat nur 3,5% Deuterium am sekundären Kohlenstoff. Der Benzoessäureester zeigte 70%, das Acetat 53% Retention⁵⁹⁾.

2.2. Die Kinetik der Protonierung von Diazoalkanen

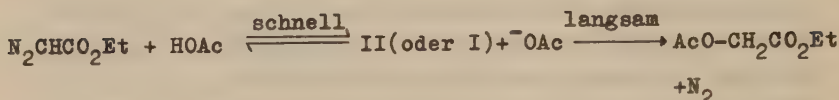
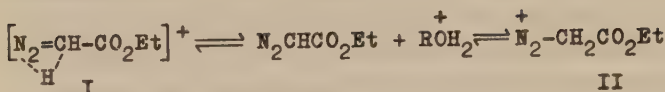
Bei der Desaminierung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion in der Nitrosierung des Amins zu sehen¹⁶⁾¹⁷⁾, während bei der Zersetzung der Nitrosoacylamine der langsamste Schritt in der Umlagerung des Amids zum Diazoester gefunden wird¹⁹⁾²⁰⁾.

Die Umsetzung von Diazoalkanen mit Säuren in protonenfreiem Lösungsmittel deutet auf eine allgemeine Säurekatalyse hin⁶³⁾. Sowohl bei Diphenyldiazomethan als auch bei Diazoessigester besteht Proportionalität zwischen der N_2 -Abspaltung und der Aciditätskonstanten der benutzten Säure⁶⁴⁾⁶⁵⁾⁶⁶⁾. Diese Eigenschaft der Diazoalkane wurde zur Aufstellung einer dynamischen Aciditätskala starker Säuren genutzt⁶⁷⁾⁶⁸⁾. Die Proportionalität läßt aber noch keinen Schluß auf die reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende Stufe zu, da außer einer langsamen Protonenanlagerung an das Diazoalkan auch eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zwischen Diazoalkan und Diazonium-Ion mit nachfolgendem langsamen Schritt denkbar ist. In der Tat werden beide Möglichkeiten in Abhängigkeit von der Konstitution der Verbindung gefunden. Die Zerfallsgeschwindigkeit des Diphenyldiazomethans ist 1. Ordnung bezüglich der Konzentration der Säure und des Diazoalkans⁶⁴⁾. Der Übergang von normalem Äthanol zur deuterierten Verbindung führt zu einem erheblichen Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit; man findet einen Deuterium-Isotopie-Effekt $k_H/k_D=3,62$ ⁶⁹⁾. Damit ist in diesem Falle die Protonierung des Diazoalkans als geschwindigkeitsbestimmender Schritt bewiesen. Ähnlich dürften sich auch andere stark basische Diazoalkane verhalten.

Im Gegensatz dazu findet man bei der Reaktion des weit aus stabileren Diazoessigesters mit wässrigen Säuren in Gegenwart von Chlorid-Ionen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit dem Produkt aus Hydroxonium-Ionen- und Chlorid-Ionen-Konzentration proportional ist. Dieses Ergebnis deutet auf ein vorgelagertes Säure-Basen-Gleichgewicht hin, das von

Roberts bestätigt wurde⁷⁰⁾.

Schema 10



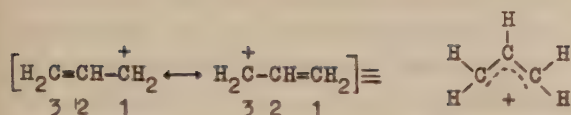
In deuteriertem Äthanol werden beide α -Wasserstoffatome gegen Deuterium ausgetauscht, und der Zerfall wird beschleunigt (man findet $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}=0,55$). Das Diazo-Diazonium-Gleichgewicht stellt sich demnach vollkommen ein.

Bei der Zersetzung von 1-Diazobutan in CH_3OD erhielt man den einfach deuterierten n-Butylmethyläther. In einer 2m Lösung von Natriummethylat im gleichen Lösungsmittel ergab sich hauptsächlich der zweifach deuterierte Äther. Während die Protonenanlagerung in Methanol irreversibel ist, gewinnt in alkalischer Lösung ein Diazo-Diazonium-Gleichgewicht zunehmend an Bedeutung¹¹⁾.

3. Betrachtungen über das Allylsystem

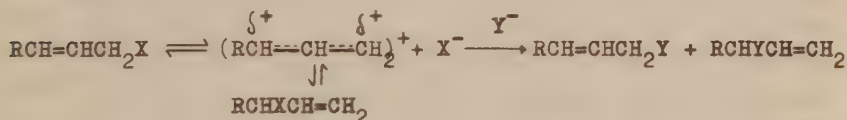
Das vorliegende Material über Reaktionen von Allylsystemen ist äußerst reichhaltig. Einen Überblick über das weite Feld von Allylumlagerungen findet man bei Young⁷¹⁾ und De Mayo⁴⁾.

Substitutions- und Solvolysereaktionen, sowie die Desaminierung bei Allylderivaten seien kurz skizziert. In allen drei Fällen kann man eine Beteiligung des Allylkations belegen, das sich durch seine Mesomeriestabilisierung auszeichnet.



Falls das mesomere Kation in 1- bzw. 3-Stellung substituiert ist, liefert es bei Substitutionsreaktionen ein Isomerengemisch⁷²⁾. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei unimolekularem Reaktionsablauf ist die Heterolyse in ein Carbonium-Ion und ein Anion, die primär als Ionenpaar vorliegen. Mit zwei verschiedenen Anionen X und Y erhält man Substitutionsprodukte, die teilweise umgelagert sind; ist X gleich Y, ergibt sich lediglich Isomerisierung. Auch die Rückkehr des gleichen Anions im primär gebildeten Ionenpaar ("internal return") kann eine Isomerisierung bewirken.

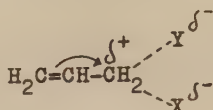
Schema 11



Eine Beschleunigung der S_N1-Reaktion wird durch elektrophilenspendende Substituenten am C(1) oder C(3) bewirkt, da das resultierende Carbonium-Ion eine Stabilisierung erfährt.

Ein Kriterium für eine reine S_N2-Substitution bei Allylderivaten kann im Fehlen umgelagerter Substitutionsprodukte gesehen werden. Im allgemeinen reagieren Allylhalogenide rascher als ihre korrespondierenden Vertreter in der aliphatischen Reihe. So findet man bei der S_N2-Reaktion mit Natriumäthylat in Äthanol einen Beschleunigungsfaktor von 37 bei dem Paar Allylchlorid/n-Propylchlorid, bei *o*-Methylallylchlorid/n-Butylchlorid 95⁷³⁾. Begründet wird dieses Verhalten der Allylvertreter mit einer größeren Aktivierungsentropie und einer Herabsetzung der Aktivierungsenergie

durch mesomere Stabilisierung des Übergangszustandes⁷³⁾.



Die Geschwindigkeit der bimolekularen Reaktion wird beim Allylsystem außerdem durch sterische Wechselwirkung beeinflusst. Cis-C(3)-substituierte Allylverbindungen reagieren im allgemeinen rascher als die entsprechenden trans-Isomeren⁷⁴⁾. Während primäre Allylhalogenide nur nach dem normalen S_N2-Mechanismus reagieren, findet man bei den sekundären Vertretern auch die anormale S_N2'-Substitution⁷⁵⁾; diese Tendenz verstärkt sich bei den tertiären Chloriden noch erheblich⁷⁶⁾.

In Solvolysen, deren Kinetik ganz allgemein der 1. Ordnung entspricht, stellt die nucleophile Wechselwirkung des Lösungsmittels mit dem reaktiven Kohlenstoffatom und die Solvation des austretenden Anions die treibende Kraft der Reaktion dar. Während beim S_N2-Mechanismus kovalente Bindungsbeziehungen zwischen den Reaktanden beteiligt sind, fehlt eine solche Wechselwirkung bei der S_N1-Reaktion. Auf Grund der besonderen Mesomeriestabilisierung des Allylkations ist eine exakte Grenze zwischen dem unimolekularen und bimolekularen Typ nur schwer zu ziehen. Winstein, Grunwald und Jones sprechen bei Solvolyse-Reaktionen von einem kontinuierlichen Spektrum von Mechanismen, bei denen die klassischen Ingold'schen Definitionen nur Grenzfälle darstellen⁷⁷⁾.

Vergleicht man die Desaminierung und Solvolyse im Allylsystem, so erhält man für die Silber-Ionen-katalysierte Solvolyse der Methylallylhalogenide⁷⁸⁾ nahezu die gleichen Isomerenverhältnisse, die auch bei der Desaminierung von α- und γ-Methylallylamin gefunden werden³³⁾. Dies spricht für das gleiche Carbonium-Ion als Zwischenstufe. Die Desami-

nierung in weniger polarem Lösungsmittel weicht von diesen Resultaten ab. In Essigsäure erhält man z.B. weniger Isomerisierungsprodukte. Ganz offensichtlich sind hier nicht alle Endprodukte aus einem solvatisierten Allylkation hervorgegangen.

Auch die Umsetzungen der isomeren Diazobutene mit 3,5-Dinitrobenzoesäure in Äther zeigen Abweichungen. Es resultiert hier nur nicht umgelagertes Produkt, während die Umsetzung in Wasser oder Alkohol zu einem Isomeren-Gemisch von Alkoholen und Äthern führt⁵⁸⁾. (Man vergl. Schema 6).

In allen bisher skizzierten Reaktionen von Allylverbindungen war das 3-Kohlenstoffsystem einseitig substituiert. Die eingeführten Substituenten können die Zusammensetzung der Endprodukte von Substitutions-, Solvolyse- und Desaminierungsreaktionen durch verschiedene Faktoren maßgeblich beeinflussen. Elektronendonatoren oder -akzeptoren deformieren die Symmetrie des π -Elektronensystems. Eine solche Wirkung wird vor allem bei Umlagerungen, an denen ein Allylkation beteiligt ist, zum Tragen kommen. Dies wird auch dann der Fall sein, wenn das Carbonium-Ion als völlig freie, solvatisierte Zwischenstufe vorliegt. Neben den elektronischen Effekten der Substituenten kann ihr unterschiedlicher Raumbedarf eine Reaktion in die eine oder andere Richtung lenken. Man erinnere sich des angeführten Wechsels im Mechanismus von S_N2 - nach S_N2' beim Übergang von primären zu tertiären Allylhalogeniden.

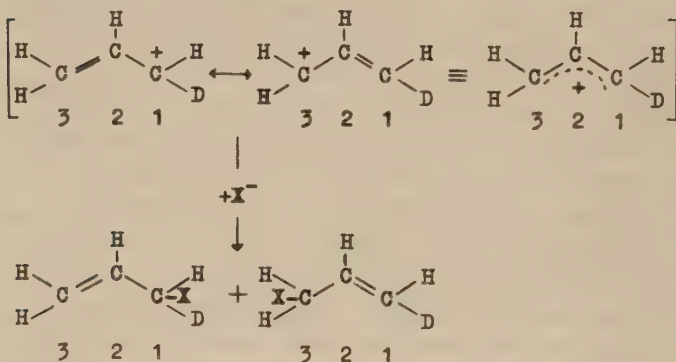
Inwieweit sterische und elektronische Wechselwirkungen parallel oder gegeneinander laufen, läßt sich meist nur schwer abschätzen. Um das Verhalten des reinen Allylsystems bzw. des Allylkations studieren zu können, wäre es wünschenswert, diese Zwischenstufe ohne Substituenteneffekte zu erzeugen. Um auch dann einen Einblick in den Ablauf der Reaktionen zu erhalten, ist es erforderlich, das Allylsystem am C(1) oder C(3) zu markieren. Ersetzt man eines der vier endständigen Wasserstoffatome durch Deuterium, z.B. am C(1),

so werden die Endprodukte unterscheidbar. Tritt in einer Umsetzung das mesomere, am C(1) markierte Allylkation frei auf, so darf man, da der Angriff eines Nucleophils etwa gleich häufig am C(1) oder C(3) erfolgen sollte, ein Produktverhältnis von nahezu 1:1 erwarten.

Der sekundäre Isotopie-Effekt des Deuteriums kann maximal 10-15% betragen. Eine Übersicht geben Wiberg⁷⁹⁾, Westheimer⁸⁰⁾ und Halevi⁸¹⁾. Bei einer cyclischen Allylumlagerung betrug der sekundäre α -Effekt nur $k_H/k_D=1,06$, der σ -Effekt $k_H/k_D=0,97$ ⁸²⁾. (Man vergleiche Schema 12).

Findet man ein davon abweichendes Verhältnis, so sind die folgenden Fragen zu diskutieren: ob überhaupt ein freies Allylkation vorliegt, welchen Einfluß das Reaktionsmedium ausübt, welche Rolle eventuell auftretenden Ionenpaaren zuzuordnen ist oder ob eine andere Zwischenstufe für den Verlauf der Umsetzungen verantwortlich ist.

Schema 12

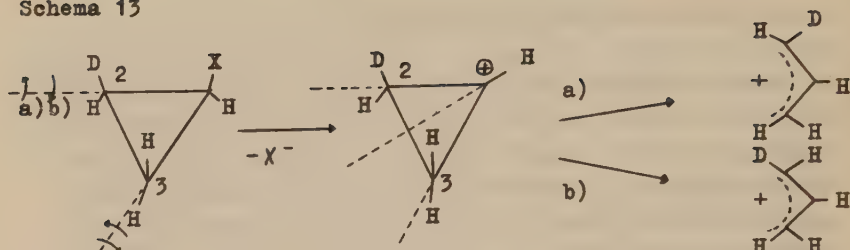


4. Zur Isomerisierung von Cyclopropylsystemen

Um eine Aussage über die Größe des sekundären Deuterium-Isotopie-Effektes bei der Substitution des Allylkations zu erhalten, wäre es wünschenswert, diese Zwischenstufe frei von Einflüssen der austretenden Gruppe zu erzeugen. Ionenpaar-Prozesse sollten auch ausgeschlossen sein. Eine Möglichkeit, diese Forderungen zu erfüllen, sah ich in der Isomerisierung einer geeignet substituierten Cyclopropylvorstufe.

Isomerisierungen von Cyclopropylverbindungen unter Ausbildung eines Allylsystems sind zahlreich bekannt. Diese und andere Ringöffnungen und ebenso Cyclisierungen von Olefinen wurden unlängst von Woodward und Hoffmann⁸³⁾, Longuet-Higgins⁸⁴⁾ und Fukui⁸⁵⁾ mit Hilfe einer modifizierten LCAO-MO-Methode theoretisch gedeutet. Nach dieser Theorie, die durch viele experimentelle Beispiele untermauert ist¹³⁻¹⁵⁾⁸³⁾⁸⁶⁾, wird der Cyclopropanring unter Disrotation zum Allylkation geöffnet. Dabei wird die der austretenden Gruppe gegenüberliegende Bindung zwischen C(2) und C(3) gelöst; gleichzeitig drehen sich die Substituenten an diesen Kohlenstoffatomen in die Ebene des Allylkations. Grundsätzlich bestehen zwei Möglichkeiten (a) und b) der Disrotation um die Achsen C(1)-C(2) und C(1)-C(3). Bei einem synchronen Verlauf des Austritts von X und des Bindungsbruchs ist die Rotationsrichtung festgelegt: aus cis-Cyclopropylsystemen erhält man cis-Allylderivate, aus der cyclischen trans-Verbindung das trans- π -System (Weg b). Tritt der Substituent X unter Zurücklassen eines Cyclopropylkations aus, so wird die Disrotationsrichtung hauptsächlich durch sterische Faktoren der übrigen Substituenten bestimmt; meist wird die thermodynamisch stabilere trans-Allylverbindung entstehen¹³⁾¹⁴⁾.

Schema 13



Einen Beweis für den Bindungsbruch zwischen C(2) und C(3) erbrachten Corey⁸⁷⁾ und De Puy⁸⁶⁾, die an C(1) substituierte Cyclopropane isomerisierten. Die erhaltenen Allylverbindungen zeigten den Substituenten (D bzw. Ar) quantitativ am zentralen Kohlenstoffatom des Allylsystems.

Das Schema 13 zeigt die Verhältnisse für den hier interessierenden Fall, daß der Cyclopropanring an C(2) monodeutert ist. Aus einer derart substituierten Verbindung müßte man über die Stufe des Cyclopropylkations unter Isomerisierung ein freies Allylkation erhalten, das den oben genannten Bedingungen Genüge tut. Wie leicht ersichtlich ist, befindet sich der austretende Substituent X bei der Bildung des Allylkations weit entfernt von den elektrophilen Zentren am C(2) und C(3) und sollte auf diese ohne Einfluß sein.

In Solvolysereaktionen reagieren Cyclopropyllderivate nur recht träge⁸⁸⁻⁹²⁾. Verantwortlich gemacht dafür wurde eine starke innere Spannung des Dreirings (I-strain)⁹¹⁾, eine Zunahme des Doppelbindungscharakters der Ringbindungen⁹²⁾ und eine teilweise Ladungsdelokalisation⁸⁹⁾. Im allgemeinen erhielt man bei Solvolysen von Cyclopropylverbindungen nur Allylprodukte⁸⁶⁻⁹⁰⁾, lediglich im Fall der Acetolyse von 1-Chlor-1-cyclopropylcyclopropan konnte das nicht umgelagerte 1-Acetoxybicyclopropyl erhalten werden⁹³⁾. Manche Isomerisierungen wurden als Synchronreaktion erkannt¹⁵⁾⁸⁶⁾.

Desaminierungen von Cyclopropylverbindungen zeigen ein

recht ähnliches Bild. Auch hier ergaben sich meist nur Allylverbindungen als Reaktionsprodukte⁸⁷⁾⁹⁴⁻⁹⁶⁾. Ein davon abweichendes Verhalten zeigen 1-Aminotricyclenverbindungen⁹⁷⁾⁹⁸⁾ und 3-Amino-1,2-cyclopropanoacenaphthen⁹⁹⁾, die nicht isomerisierte Produkte ergaben. Verantwortlich dafür wurde unter anderem ein Radikalmechanismus gemacht¹⁰⁰⁾. Einen Beweis für das Auftreten des Cyclopropylkations in Desaminierungsreaktionen erbrachte erst die alkalische Spaltung geeignet substituierter Nitrosoharnstoffe¹³⁻¹⁵⁾⁶²⁾. Es gelang, das aus dem instabilen Cyclopropyldiazonium-Ion hervorgehende Cyclopropylkation durch nucleophile Anionen abzufangen. Das Ausmaß der Isomerisierung stieg mit abnehmender Basenkonzentration, so daß aus cis- und trans-2-Phenylcyclopropylnitrosoharnstoff schließlich nur trans-Cinnamyl-derivate erhalten wurden¹³⁾¹⁴⁾; dieses Resultat beweist das Cyclopropylkation als Zwischenstufe und bestätigt die Woodward-Hoffmann-Regeln.

Die angeführten Ergebnisse der alkalischen Nitrosoharnstoffspaltungen veranlaßten mich, das gewünschte freie Allylkation durch Zersetzung von N-(2-d₁-Cyclopropyl)-N-nitrosoharnstoff mit schwachen Basen darzustellen.

5. Der Mechanismus der alkalischen Spaltung von Nitrosoharnstoffen

Die Spaltung von N-Alkyl-N-nitrosoharnstoffen mit Basen ist seit langem eine allgemein gebräuchliche Methode zur Darstellung aliphatischer Diazoverbindungen²⁴⁾²⁵⁾. Zusammenfassungen findet man bei Huisgen²²⁾ und Zollinger¹⁰¹⁾.

Gleichgewicht weitgehend auf der Seite des Diazonium-Ions liegen. Der Zerfall zum Carbonium-Ion wird an Bedeutung gewinnen. Bei höherem pH-Wert liegt das Gleichgewicht weit auf der Seite der Diazoverbindung. Ist die aliphatische Diazoverbindung thermisch stabil, so kann sie, wie auch im Fall des Vinyl Diazomethans, isoliert werden²²⁾²⁴⁾²⁵⁾. Diazocyclopropan ist jedoch instabil und zerfällt sofort zu Allen¹³⁾¹⁴⁾²⁶⁻²⁸⁾¹⁰³⁾. In Gegenwart von Fumarester gelang es jedoch, das Auftreten von Diazocyclopropan durch Abfangen des Pyrazolinderivats zu beweisen²⁷⁾²⁸⁾¹⁰³⁾.

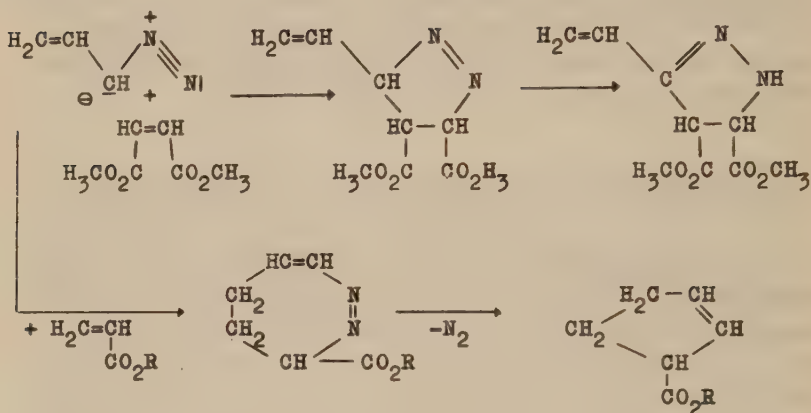
6. Eigenschaften des Vinyl Diazomethans (3-Diazopropen)

Vinyl Diazomethan wurde schon 1910 in ätherischer Lösung dargestellt¹⁰⁴⁾. Hurd und Lui¹⁰⁵⁾ bedienten sich der Zersetzung von N-Allyl-N-nitrosourethan mit methanolischer KOH. Auch N-Nitroso-β-allylamino-isobutylmethylketon⁵⁷⁾ und der N-Allyl-N-nitrosoharnstoff¹⁰⁶⁾ wurden als Ausgangsverbindungen benutzt. Vinyl Diazomethan wird in Lösung als eine tiefrote Substanz beschrieben.

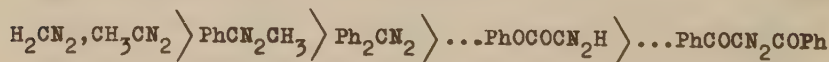
Läßt man auf Vinyl Diazomethan p-Nitro- oder 2,4,6-Trinitrobenzoesäure einwirken¹⁰⁵⁾, so erhält man die entsprechenden Benzoessäureallylester unter Abspaltung von Stickstoff. Die tiefrote Farbe der Lösung verschwindet im Laufe der Reaktion. Bei längerem Stehen reagieren Diazoalkane mit Olefinen in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zu Pyrazolinen¹⁰⁷⁾. Ebenso vermag das Vinyl Diazomethan mit seiner eigenen Doppelbindung zum Pyrazol zu aromatisieren¹⁰⁵⁾¹⁰⁶⁾. Diese Cycloaddition ist bei Vinyl Diazomethan bei Zimmertemperatur ungefähr innerhalb eines Tages abgelaufen. Der Stickstoff verbleibt dabei naturgemäß im Molekül. Auf Grund dieser Reaktion könnte man erwarten, daß Vinyl Diazomethan intermolekular mit aktivierten Doppelbindungen sowohl in 1,3- als auch in 1,5-Stellung zur Umsetzung kommt. Versuche mit Malein- und Fumarsäurediäthylester in Äther zeigten nur

1,3-Addition und ergaben die entsprechenden Pyrazoline¹⁰⁸⁾¹⁰⁹⁾. Lediglich mit Acrylsäureester konnte in geringer Ausbeute Cyclopentenylcarbonsäureester erhalten werden, der auf eine 1,5-Addition zurückgeführt wurde¹¹⁰⁾.

Schema 15



Aus den Zersetzungsgeschwindigkeiten der Diazoalkane mit Säuren kann man für diese Verbindungsklasse eine Basizitäts-skala ableiten, die gut mit der theoretisch erwarteten übereinstimmt. Mit Hilfe dieses dynamischen Kriteriums erhält man eine Folge abnehmender Basizität, das heißt fallender Reaktionsgeschwindigkeit mit Säuren¹¹¹⁾:



Diazodicarbonylverbindungen als Endglieder dieser Reihe sind gegenüber dem Hydroxonium-Ion resistent²²⁾. Das Vinyl-diazomethan wäre auf Grund der Stabilisierung der Diazo-gruppe durch die benachbarte Doppelbindung an der Stelle des 1-Phenyldiazoäthans einzugliedern.

Da auch bei der Umsetzung des Vinyldiazomethans mit Säuren die Protonierung als langsamster Schritt der Reaktion anzunehmen ist - siehe auch unter I.2.2. - , muß die Acidität der Säuren hinreichend groß sein, damit die Cyclisierung zum Pyrazol nicht zum Zuge kommt. Die in dieser Arbeit benutzten, am Sauerstoff deuterierten Säuren erfüllten diese Bedingung, da bei der Reaktion spontane Stickstoffentwicklung auftrat. Mit Methanol war die Protonierungsgeschwindigkeit allerdings zu gering, so daß die Diazo-Verbindung hier bis zu ungefähr 50°C stabil war.

Alle in dieser Arbeit interessierenden Vorgänge bei der Umsetzung von Vinyldiazomethan mit Säuren liegen hinter dem reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Addition eines Protons bzw. Deuterons, so daß kinetische Messungen keinen Einblick in ihre Mechanismen gestatten. Aufschlüsse können lediglich aus der Produktzusammensetzung gewonnen werden. Der im ersten Schritt erfolgte Einbau eines Deuteriumatoms am C(1)-Kohlenstoff des Allylsystems gestattete eine Differenzierung der Produkte im Sinne des Schema 12. Als Analysenmethode wurde die Protonen-magnetische-Resonanz(NMR)- und die Massen-Spektroskopie benutzt.

II Allyldiazonium-Ionen und Allylkationen durch Protonierung von Vinyl Diazomethan

1. Umsetzungen von Vinyl Diazomethan in o-Xylol

1.1. Reaktion mit Essigsäure-1-d

Durch Zutropfen einer Lösung von N-Allyl-N-nitrosoharnstoff in Diäthylenglykol zu einer ca. 6%igen Natriumdiäthylenglykolat-Lösung im gleichen Alkohol wurde das tiefrote Vinyl Diazomethan in Freiheit gesetzt und sogleich zusammen mit o-Xylol im Vakuum in eine gekühlte Vorlage destilliert. Nach dem Auftauen der gefrorenen Lösung der Diazoverbindung in o-Xylol wurde diese durch leichtes Schütteln mit LiH von eventuell bei der Destillation eingeschlepptem Diäthylenglykol befreit. Die nach Filtration vom überschüssigen LiH erhaltene klare Lösung wurde unter Rühren zu einer Lösung von Essigsäure-1-d in o-Xylol getropft. Ein Eis/Wasserbad hielt das Reaktionsgefäß auf 0°C. (Auch alle späteren Umsetzungen wurden, wenn nicht anders angegeben, bei dieser Temperatur ausgeführt.) Der bei der Umsetzung unter Entfärbung in Freiheit gesetzte Stickstoff gestattete eine quantitative Verfolgung der Reaktion. Die Ausbeuten an Vinyl Diazomethan bewegten sich zwischen 35 und 40%, bezogen auf den eingesetzten Nitrosoharnstoff. Nach der Umsetzung resultierte eine leicht gelb gefärbte Lösung, deren Farbe wohl auf teilweise entstandenes Pyrazol und andere Nebenprodukte zurückzuführen ist.

Die gaschromatographische Analyse ergab nach destillativer Anreicherung des Reaktionsproduktes Ausbeuten von deuteriertem Essigsäureallylester, die zwischen 62 und 70%, bezogen auf Vinyl Diazomethan, lagen. Das durch präparative Gaschromatographie in Substanz erhaltene Allylacetat gelangte dann zur NMR-spektroskopischen Bestimmung seines

Deuteriumgehaltes in der Allyl- und Vinylposition.

Bei Versuch 1 findet man einen Gesamtdeuterierungsgrad von $(68 \pm 1,6)\%$. Die Verteilung auf die beiden möglichen Positionen entnehme man der Tabelle 3. Relativ wird nur $2,9\%$ des eingebauten Deuteriums in der Vinylstellung gefunden. Da im ersten Schritt der Reaktion eine Anlagerung des Deuterons am Diazokohlenstoff des Vinylidiazomethans erfolgt, wird ersichtlich, daß $97,1\%$ des Endproduktes ohne Allylumlagerung entstanden sind, während das Allylacetat mit dem Deuterium in der Vinylstellung am C(3) aus einer Umlagerung hervorgegangen sein muß.

Im Versuch 2 wurde die vorgelegte Menge Essigsäure um den Faktor 2,5 erhöht. Damit ist auch ein Anstieg der Polarität des Reaktionsmediums verbunden. Bei einem Deuterierungsgrad von $(81 \pm 1,0)\%$ findet man jetzt einen Anstieg des relativen Deuteriumgehaltes in der Vinylstellung auf $13,6\%$; das bedeutet eine Zunahme an Umlagerungsprodukt um einen Faktor von 4,7.

Diese Ergebnisse sollen gemeinsam mit den Resultaten der Zersetzungsreaktionen mit Trifluoressigsäure-d diskutiert werden.

Tabelle 3

Versuche in o-Xylol

Versuch	Ansatz in 20 ml o-Xylol			Produkt		rel. Deuterium- gehalt % a)b)	
	Säure DX I	mMol	H ₂ COD mMol	 X	Ausb. % Vinylp.		
1	OAc	80	--	OAc	62	2,9	97,1
2	OAc	200	--	OAc	70	13,6	86,4
3	OCOCF ₃	40	--	OCOCF ₃	52	32,6	67,4
4	OCOCF ₃	80	--	OCOCF ₃	49	33,4	66,6
5	OCOCF ₃	80	200	OCH ₃	42	24,2	75,8
6	DSO ₄	40	200	OCH ₃	40	25,6	74,4
7	DSO ₄	20	100	OCH ₃	44	26,4 ^{c)}	73,6
8	OAc	40	100	OAc	41	5,1	94,9
				OCH ₃	32	19,6	80,4
9	OAc	40	100	OAc	38	8,5	91,5
				OCH ₃	28	17,5	82,5
10	OAc	40	100	OAc	39	11,9	88,1
				OCH ₃	31	17,6	82,4
11	OAc	40	100	OAc	43	5,1	94,9
				OCH ₃	34	17,9	82,1

a) Absoluter Deuteriumgehalt und Fehlergrenzen siehe Abschnitt:
NMR-Spektren

b) Relative Deuteriumverteilung nach Methode A (siehe Abschnitt:
NMR-Spektren)

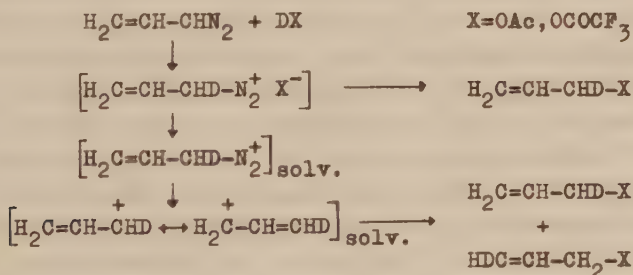
c) Verteilung nach Methode C siehe Text

1.2. Reaktionen mit Deuterotrifluoressigsäure

Analog, wie bei den Umsetzungen mit Essigsäure-1-d beschrieben, wurde Vinyl Diazomethan mit Deuterotrifluoressigsäure in o-Xylol als Lösungsmittel zur Reaktion gebracht. Die Ausbeuten an Vinyl Diazomethan betrugen bei den Versuchen 3 und 4 im Mittel 45%, bezogen auf den eingesetzten Nitrosoharnstoff. Ungefähr 50% der Diazoverbindung setzten sich zum Trifluoressigsäureallylester um. Eine Aufklärung der bei diesen Versuchen durch eine stärkere Verfärbung ins Auge fallenden Zersetzungsprodukte wurde nicht vorgenommen.

Obwohl bei Versuch 4 die Säurekonzentration verdoppelt wurde, ergab die Bestimmung der relativen Deuteriumverteilung gut übereinstimmende Werte, was eine geringere Empfindlichkeit gegenüber einer solchen Änderung im Gegensatz zu den Umsetzungen mit Essigsäure anzeigt. Ungefähr 33% des Allyltrifluoracetats sind aus einer Umlagerung hervorgegangen, wie man aus der Tabelle 3 entnehmen kann. Das bedeutet einen erheblichen Anstieg an Umlagerungsprodukt gegenüber den Allylacetaten.

Schema 16



Als Versuch einer Interpretation der erhaltenen Ergebnisse sei das Reaktionsschema 16 diskutiert. Sowohl mit Essigsäure als auch mit Trifluoressigsäure hat man in o-Xylol primär die Bildung eines Allyldiazonium-Ionenpaares

anzunehmen, dessen Allylgruppe in Nachbarstellung zum Stickstoff deuteriert ist. Dieses Ionenpaar kann unter Verlust von Stickstoff zum Produkt führen. Auf Grund der günstigen sterischen Lage des Anions in einem solchen Assoziat sollte die entstandene Allylverbindung nicht umgelagert sein. Die Hauptmenge der gebildeten Ester kann demnach auf diesem Wege entstanden sein. Durch Lösungsmittelmoleküle, in unserem Falle wohl nicht so sehr durch die unpolaren o-Xylol-Moleküle als vielmehr durch im Überschuß vorhandene Essigsäure bzw. Trifluoressigsäure, werden Kation und Anion des Ionenassoziats auseinandergedrängt. Man erhält ein solvatisiertes Allyldiazonium-Ion. Dieses ergibt unter Stickstoffverlust das mesomere, solvatisierte Allylkation. Durch Reaktion mit den entsprechenden Anionen werden aus dieser Zwischenstufe zu gleichen Teilen umgelagertes und nicht-umgelagertes Produkt hervorgehen, da der Angriff statistisch gleich häufig am C(1) und C(3) des symmetrischen, mesomeren Kations erfolgen muß.

In einem unpolaren Medium sollte der Ionenpaar-Mechanismus zum nicht umgelagerten Endprodukt vorherrschen, mit steigender Polarität sollte der Weg über das Carbonium-Ion an Bedeutung gewinnen. Beim Übergang zu einer 2,5-fachen Essigsäurekonzentration stieg die Ausbeute an Umlagerungsprodukt um einen Faktor von fast 5. Diese Verschiebung ist meiner Meinung nach nicht so sehr auf die vermehrte Anwesenheit von Acetat zurückzuführen, als vielmehr auf eine Änderung der Polarität des Mediums. Es sei angemerkt, daß das Molverhältnis von o-Xylol zu Essigsäure in diesem Falle ungefähr 1,4 betrug. In der gleichen Richtung kann auch der größere Anteil an Umlagerungsprodukt beim Allyltrifluoracetat interpretiert werden. Trifluoressigsäure ist polarer als Essigsäure.

Eine andere Auslegungsmöglichkeit darf jedoch nicht außer acht gelassen werden. Nicht-umgelagertes Produkt kann außer über das Ionenpaar auch durch einen direkten Angriff des Anions im Sinne einer S_N2 -Reaktion auf das solvatisierte

aliphatische Diazonium-Ion entstehen. Bei einem derartigen Mechanismus sollten die Unterschiede in der Nucleophilie des Anions wirksam werden. Das Trifluoracetat-Ion ist weniger nucleophil als das Acetat-Ion, bei letzterem ist eine aktive Beteiligung des Ions an der Stickstoff-Abspaltung demnach wahrscheinlicher. Wegen der geringen Aktivierungsenergie der Reaktion hat man im Übergangszustand eine relativ schwache Bindung zu dem angreifenden Agens zu erwarten¹¹⁾. Änderungen im nucleophilen Charakter der Anionen sollten bei der Substitution der Diazonium-Gruppe weniger augenscheinlich werden, wie es für normale S_N2 -Reaktionen üblich ist. Man spricht hier vielleicht besser von einem Typ, der zwischen der S_N2 - und S_N1 -Substitution einzuordnen ist¹¹⁾.

Auch auf der Stufe des Allyldiazonium-Ionenpaares läßt sich die größere Tendenz zur Umlagerung beim Trifluoracetat-Ion erklären. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Diazonium-Ion und Carboxylat-Gruppe wird auf Grund des beträchtlichen -I-Effektes der drei Fluoratome beim Trifluoracetat gegenüber dem Acetat abgeschwächt sein. Der Energieaufwand zur Trennung der Ionen wird demnach auch geringer sein. Als Ergebnis erhält man häufiger ein solvatisiertes Diazonium-Ion, das zum mesomeren Allylkation zerfällt und Anlaß zur Allylumlagerung gibt.

Ob einem S_N2 -Mechanismus oder einer Ionenpaarformulierung der Vorrang gehören soll, läßt sich mit den bisherigen Ergebnissen nicht entscheiden. Versuche mit Anionen größeren Nucleophilie-Unterschiedes sollten eine weitere Klärung bringen. Die Existenz des Allyldiazonium-Ions als Zwischenstufe scheint allein durch das Auftreten einer so stark asymmetrischen Verteilung des Deuteriums in den Endprodukten genügend belegt zu sein.

1.3. Reaktionen mit deuterierten Säuren in Gegenwart von Monodeuteromethanol

1.3.1. Reaktionen mit Deuterotrifluoressigsäure und Di-deuteroschwefelsäure

Vinyldiazomethan in o-Xylol wurde zu einer Lösung von 100 mMol Deuteromethanol und 40 mMol Deuterotrifluoressigsäure oder 20 mMol Di-deuteroschwefelsäure in 10 ml (Versuch 5 + 6) oder 20 ml (Versuch 7) o-Xylol getropft. Die Ausbeuten an Diazoverbindung und entstandenem Allylmethyläther bewegten sich bei den Versuchen 5 bis 7 in der gleichen Größenordnung wie bei den vorher beschriebenen Umsetzungen.

Bei der Reaktion mit Trifluoressigsäure resultierte ein Allylmethyläther, der zu 24,5% aus einer Allylumlagerung hervorgegangen war (Versuch 5, Tab.3). Trifluoressigsäureallylester konnte gaschromatographisch nur in Spuren festgestellt werden. Eine Isolierung dieses in so geringer Menge entstandenen Esters war nicht möglich.

Bei den Versuchen mit Di-deutero-schwefelsäure konnte nur der entstandene Allylmethyläther isoliert werden. Dieser Äther war zu 25,6% (Versuch 6, Tab. 3), bei der doppelten Lösungsmittelmenge (Versuch 7, Tab. 3) zu 26,4% unter Umlagerung gebildet worden. Der Allylmethyläther aus Versuch 7 wurde auch massenspektrometrisch untersucht. Nach einer geeichten Auswertungsmethode ergaben sich aus dem Massenspektrum (Methode C) 20,3%, nach einer kombinierten Methode aus Massen- und NMR-Spektrum (Methode B) 24,5% Umlagerung. (Man vergleiche die Abschnitte über NMR- und Massenspektren). Anzeichen für die Anwesenheit eines Schwefelsäureallylesters konnten gaschromatographisch nicht gefunden werden. Dieses Ergebnis war wegen der äußerst geringen Nucleophilie des Sulfat- bzw. des DSO_4^- -Anions zu erwarten.

Der Anteil an Umlagerungsprodukt ist bei den beiden ver-

wendeten Säuren der gleiche. Dies spricht für die gleiche Bildungsweise der beiden Allylmethyläther.

1.3.2. Reaktion mit Essigsäure-1-d

Bei den Umsetzungen der Versuche 8-11 der Tabelle 3 wurde die aliphatische Diazoverbindung in o-Xylol mit jeweils einer Lösung aus 100 mMol Deuteromethanol und 40 mMol Deuteroessigsäure in 20 ml o-Xylol zur Reaktion gebracht. Die Ausbeuten an Vinyl Diazomethan betrugen im Mittel 38%, bezogen auf den eingesetzten Nitrosoharnstoff. Im Gegensatz zu den Versuchen mit den stärkeren Säuren, die im Abschnitt II.1.3.1. beschrieben wurden, konnte hier sowohl der Allylmethyläther als auch der Essigsäureester in ausreichender Menge isoliert werden. Die Gesamtausbeute, bezogen auf die Diazoverbindung, betrug 71%, davon waren im Mittel 31% Allylmethyläther und 40% Essigsäureallylester. Berücksichtigt man das Molverhältnis des vorgelegten Deuteromethanols zur eingesetzten Essigsäure, so findet man, daß der Essigsäureallylester $3,2 \pm 0,1$ mal häufiger gebildet wird als der Äther.

Die Verteilung des eingebauten Deuteriums im Allylacetat zeigt im Mittel $(7,7 \pm 1,7)\%$ in der Vinylposition; dieser Anteil ist aus einer Umlagerung hervorgegangen. Bei den zugehörigen Allylmethyläthern ist die Menge an Umlagerungsprodukt auf das 2,4-fache erhöht, da man $(18,2 \pm 0,5)\%$ der Markierung am Kohlenstoff C(3) der Allylgruppe findet.

Die Ergebnisse der Umsetzungen des Vinyl Diazomethans mit den drei verwendeten Säuren in Gegenwart von Methanol seien gemeinsam an Hand des Schema 17 interpretiert.

Allylumlagerung zeigt, durch den direkten Angriff des Anions gebildet. Ein Abreagieren innerhalb des primären Ionen-Assoziats ist auch denkbar, kommt aber wahrscheinlich weit weniger zum Tragen, wie man aus der unterschiedlichen Bildungstendenz der entsprechenden Ester schließen darf. Eine Stütze würde der Ionenpaar-Mechanismus lediglich in der unterschiedlichen Solvatisierungsgeschwindigkeit erhalten, die beim Allyldiazonium-Acetat-Ionenpaar wohl am geringsten ist.

Das Anwachsen des Umlagerungsprodukts beim Essigsäureallylester im Vergleich zum Versuch 1 findet in der größeren Polarität und durch Solvatation hervorgerufenen Beschleunigung des Diazonium-Zerfalls eine plausible Erklärung.

Nicht so einleuchtend läßt sich der Weg zu den Allylmethyläthern verdeutlichen. Bei den Reaktionen in Gegenwart von Schwefelsäure und Trifluoressigsäure erhält man jeweils ca. 25% Umlagerungsprodukt, in Gegenwart von Essigsäure ungefähr 7% weniger, immerhin in beiden Fällen also 75-80% nicht-umgelagerten Äther. Mehrere Wege, die zu dem nicht umgelagerten Produkt führen, sind denkbar. Ein Austausch des Anions im primär gebildeten Allyldiazonium-Carboxylat-Ionenpaar gegen ein Methanol-Molekül zu einem Diazonium-Methylat-Ionenpaar erscheint wenig wahrscheinlich. Größere Bedeutung verdienen zwei andere Wege. Einmal kann der nucleophile Angriff eines Methoxyl-Sauerstoffs auf das solvatisierte Diazonium-Ion zum nicht-umgelagerten Produkt führen. Der erhöhte Anteil an Umlagerungsprodukt gegenüber den Estern resultiert aus der geringeren nucleophilen Potenz des Methylalkohols gegenüber dem Acetat-Anion.

Vinyldiazomethan reagiert ohne Säurezusatz nicht mit Methanol. Eine direkte Deuterierung des Vinyldiazomethans durch Methanol ist daher auszuschließen. Unter unseren stark sauren Versuchsbedingungen kann vielmehr ein Di-deuteromethyloxonium-Ion (CH_3OD_2^+) deuterierendes Agens sein. Dieses vermag ein Deuteriumatom auf die Diazoverbindung zu übertragen. Das zurückbleibende Methanol-Molekül befindet sich

in sterisch günstigster Lage zur entstandenen Diazonium-Gruppe; Verlust des Stickstoffs mit nachfolgender oder gleichzeitiger Abgabe eines Deuterons führt zum Produkt ohne Umlagerung.

Die umgelagerten Allylmethyläther gehen auch hier zweifelsohne aus den Allylkationen hervor. Ihr um 7% größerer Anteil bei den Versuchen 5 bis 7 läßt sich wahrscheinlich auf die erhöhte Polarität des Reaktionsmediums und damit einen schnelleren Zerfall des Diazonium-Ions zurückführen.

2. Umsetzungen des Vinyldiazomethans in Dimethylformamid/D₂O

Die folgenden Reaktionen wurden in einem Gemisch von Dimethylformamid(DMFA) und schwerem Wasser als Lösungsmittel ausgeführt. Das Vinyldiazomethan wurde in Dimethylformamid gelöst zugetropft. Die gasvolumetrische Bestimmung der roten Diazoverbindung ergab im Mittel Ausbeuten von 40-45%, bezogen auf N-Allyl-N-nitrosoharnstoff. Während der Reaktion wurde ein Verhältnis von D₂O zu DMFA von 1:1 durchlaufen.

Gegenüber dem in Abschnitt II.1. verwendeten Lösungsmittel o-Xylol und o-Xylol/Methanol ist die Polarität des hier benutzten Lösungsmittelgemischs stark angehoben. Ionenpaare sollten in diesem Medium, wenn sie primär gebildet werden, äußerst rasch durch Solvation der Ionen getrennt werden. Ein Mechanismus über freie Carbonium-Ionen müßte eine Begünstigung erfahren. Von den erhaltenen Produkten kann erwartet werden, daß sie im Falle unseres Allylsystems zu etwa gleichen Teilen aus umgelagertem und nicht-umgelagertem Produkt bestehen. Das Lösungsmittelgemisch sollte außerdem Umsetzungen in Gegenwart von Anionen stark unterschiedlicher Nucleophilie erlauben. Diese Reaktionen müßten Aussagen über die Beteiligung nucleophiler Substitutions-Mechanismen gestatten.

.

2.1. Reaktion mit Di-deutero-schwefelsäure

Bei den Umsetzungen von Vinyl Diazomethan mit Schwefelsäure im wässrigen Reaktionsmedium wurde nur Allylalkohol gefunden. Eventuell gebildeter Ameisensäureallylester kann im Zuge der hier angewandten Aufarbeitungsmethode hydrolysiert sein (siehe experimenteller Teil). Der durch Hydrolyse gebildete Allylalkohol wird die Deuteriumverteilung im ursprünglich gebildeten Alkohol in gewissem Sinne verfälschen. Über den Grad und die Richtung der Abweichung wird unter II.2.2. berichtet. Die Ausbeuten an Allylalkohol bewegten sich um 45%, berechnet auf die Menge der eingesetzten Diazoverbindung. Wie aus den Werten der Tabelle 4 für die Versuche 12 und 13 zu entnehmen ist, wurde entgegen obiger Annahme keine Gleichverteilung des eingebauten Deuteriums gefunden. Aus der Analyse ergaben sich $(80,6 \pm 1,5)\%$ der Markierung in der Allylstellung des Alkohols. Demnach sind nur $(19,4 \pm 1,5)\%$ des Endprodukts unter Allylumlagerung entstanden.

Tabelle 4

Versuche in DMFA/D₂O (ca. 1:1)

Versuch	Ansatz in 25 ml Lsgm.		 Produkt X Ausb.%	rel. Deuterium- gehalt % a)b)	
	Säure X	DX mMol		Vinylp.	Allylp.
12	DSO ₄	20	OD 39	17,9	82,1
13	DSO ₄	20	OD 46	20,8	79,2
14	OAc	40	OAc 17	11,4	88,6
			OD 64	23,5	76,5
15	OAc	40	OAc 16	12,7	87,3
			OD 65	22,4	77,6

- a) Absoluter Deuteriumgehalt und Fehlergrenzen siehe Abschnitt:
NMR-Spektren
- b) Relative Deuteriumverteilung nach Methode A (siehe Abschnitt:
NMR-Spektren)

Tabelle 5

Versuche in DMFA/D₂O (ca.1:1)

Versuch		Gesamt- ausb. %	rel. Ausb.%	Deuterie- rungsgrad%	rel.Deuteriumgehalt % Vinylp. ^{c)}	% Allylp.
16	OAc	} 94	24,8	(94) ^{a)}	11,5	88,5
	OCHO		18,1	(94)	18,1	81,9
	OD		57,0	94 ^{b)}	20,4	79,6
17	OAc	} 93,5	24,2	93,6	14,5	85,5
	OCHO		18,9	94,1	17,9	82,1
	OD		57,0	94 ^{b)}	23,3	76,7

a) nach Massenspektrum von Versuch 17

b) aus NMR-Spektrum

c) Relative Deuteriumverteilung nach Methode B (siehe Abschnitt: Massenspektren)

2.2. Reaktion mit Essigsäure-1-d

Mit Essigsäure-1-d als Reaktionspartner findet man für die Versuche 14 und 15 (Tab. 4) im Lösungsmittelgemisch DMFA/D₂O nach der gleichen Aufarbeitungsmethode, die auch bei der Reaktion mit Schwefelsäure angewandt wurde, Allylacetat und Allylalkohol. Entstandener Allylameisensäure-ester wird zum Alkohol hydrolysiert sein und die Deuteriumverteilung des ursprünglichen Allylalkohols auch hier beeinflusst haben. Die Gesamtausbeute an Ester und Alkohol bezüglich Vinyldiazomethan betrug bei diesen Versuchen 81%, davon waren 16% Essigsäureallylester, 65% Allylalkohol. Sowohl beim Acetat als auch beim Alkohol findet man eine ziemlich asymmetrische Verteilung des Deuteriums. Aus der Tabelle 4 kann man für die Versuche 14 und 15 für die Allyl-

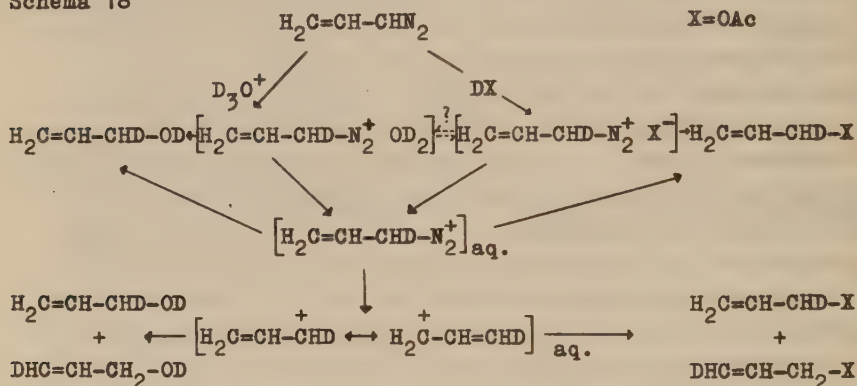
acetate im Mittel ($12 \pm 0,7$)% an Umlagerungsprodukt entnehmen. Bei den entsprechenden Alkoholen ist der Anteil, der aus einer Umlagerung hervorgegangen sein muß, auf ($23 \pm 0,6$)% erhöht.

Nach einer anderen Aufarbeitungsmethode, bei der jede Hydrolyse vermieden werden konnte (siehe experimenteller Teil), gelang es, alle drei möglichen Produkte zu fassen. Neben dem Allylacetat und dem Allylalkohol wurde auch der ursprünglich nicht erwartete Ameisensäureallylester erhalten. Die relativen Ausbeuten der drei Produkte kann man der Tabelle 5 (Versuch 16 und 17) entnehmen. Unter Berücksichtigung der Molverhältnisse (40 mMol DOAc auf 750 mMol D_2O und 163 mMol DMFA) entstand der Essigsäureallylester 8,1 mal häufiger als der Alkohol und 5,4 mal häufiger als der Ameisensäureester. Für alle drei Produkte wird auch bei den Versuchen 16 und 17 eine asymmetrische Verteilung des eingebauten Deuteriums gefunden. Das Acetat zeigt im Mittel ($13,0 \pm 1,5$)% des Deuteriums in der Vinylstellung und stimmt gut mit den für die Versuche 14 und 15 erhaltenen Werten überein. Der Ameisensäureallylester ist zu 18,0%, der Allylalkohol im Mittel zu ($21,8 \pm 1,4$)% aus einer Umlagerung hervorgegangen. Ein Vergleich dieser Werte mit denen der Versuche 14 und 15 macht deutlich, daß der Grad der Verfälschung der Deuteriumverteilung der Allylalkohole der Versuche 12 bis 15 durch Hydrolyse des Formiats nur gering ist, da Formiat und Alkohol einen sehr ähnlichen Umlagerungsanteil zeigen. Weiterhin ergibt sich, daß die Hydrolyse der Formiate ohne Umlagerung des Allylrestes verlaufen ist, was auch aus dem Mechanismus der alkalischen Verseifung von Estern erwartet werden kann.

Die Bildung der Endprodukte der Umsetzung von Vinyldiazomethan mit D_2SO_4 bzw. DOAc in DMFA/ D_2O sei an Hand der Schemata 18 und 19 diskutiert. Der erste Schritt der Reaktion ist auch in diesem Medium eine Deuterierung der Diazoverbindung. Deuterierendes Agens wird bei den Umsetzungen mit Schwefelsäure das Deuteronium-Ion (D_3O^+) sein. Man er-

hält primär ein Diazonium-Ion, bei dem sich eine Wasser-Molekel in sterisch günstigster Lage zum Diazonium-Stickstoff befindet. Der Zerfall unter Abgabe von Stickstoff müßte zum nicht-umgelagerten Alkohol führen. Die hypothetische Spezies eines Diazonium-Ions mit einer orientierten Wasser-Molekel dürfte von einem "gewöhnlich" hydratisierten Ion kaum zu unterscheiden sein. Eine Reaktion des solvatisierten Diazonium-Ions nach einem S_N2 -Mechanismus ergibt ebenfalls den nicht-umgelagerten Alkohol.

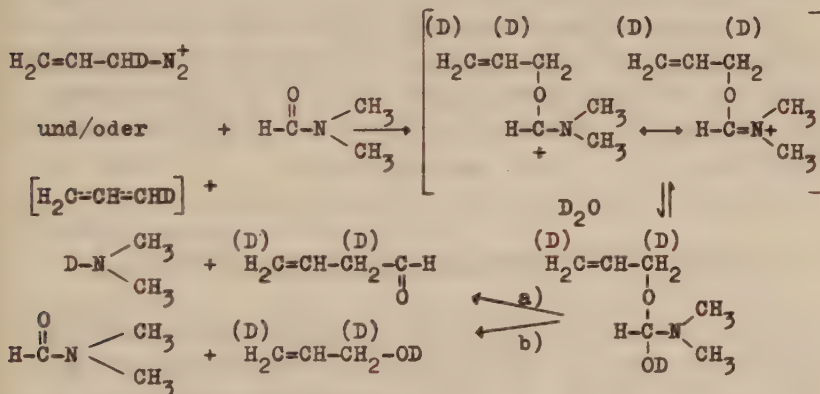
Schema 18



Außer dem für die Schwefelsäure-Reaktion aufgezeigten Weg zum solvatisierten Allyldiazonium-Ion wird im Falle der wenig dissoziierten Essigsäure eine zweite Möglichkeit beteiligt sein. Ein Essigsäure-Molekül reagiert mit der Diazoverbindung zum Diazonium-Acetat-Ionenpaar, das in unserem stark solvatisierenden Lösungsmittel schnell getrennt wird. Zerfall des Ionenpaares vor der Trennung führt zum Essigsäureallylester ohne Umlagerung. Die Frage eines Gleichgewichts zwischen dem Ionenpaar und der Spezies mit einer orientierten Wasser-Molekel soll nur gestellt werden; eine Antwort darauf ist nicht möglich.

Für die Bildung des Ameisensäureallylesters muß auf Grund der asymmetrischen Deuteriumverteilung der folgende Weg angenommen werden (Schema 19): Das elektrophile Allyldiazonium-Ion und/oder das Allylkation greift eine DMFA-Molekel an ihrem basischestem Zentrum, dem Carbonylsauerstoff, an. Durch die Alkylierung am Sauerstoff wird das positivierte Kohlenstoffatom der Carbonyl-Gruppe einem Angriff durch das Wasser zugänglich. Es resultiert eine Spaltung in Ameisensäureallylester und Dimethylamin oder Allylalkohol und DMFA. Nicht umgelagerter Allylalkohol kann auch über den Weg b) entstanden sein.

Schema 19



Bei schnellem Erreichen der Stufe des solvatisierten Diazonium-Ions können die unterschiedlichen Ausbeuten an Umlagerungsprodukt bei Estern und Alkohol nur aus der Nucleophiliedifferenz zwischen dem Acetat-Ion und den Molekülen des Lösungsmittelgemisches verständlich werden. Das Acetat-Ion mit der größeren Nucleophilie führt zu weniger Umlagerungsprodukt beim Allylacetat im Gegensatz zum DMFA beim Allylformiat und zum Wasser bei den Alkoholen. Auch die zwischen Wasser und DMFA bestehende Nucleophiliedifferenz, der Sauerstoff der Carbonyl-Gruppe ist nucleophiler

als der des Wassers, kommt noch in einem um ca. 4% größeren Umlagerungsanteil der Alkohole zum Ausdruck. Der Reaktionsverlauf zu allen drei Endprodukten käme somit dem S_N2 -Typ nahe. Diese Interpretation findet eine weitere Stütze in der Tatsache, daß der Essigsäureallylester 8mal häufiger als der Alkohol und 5mal häufiger als das Formiat gebildet wird. Dem Unterschied an nicht umgelagertem Allylalkohol zwischen den Schwefelsäure- und Essigsäure-Versuchen sollte auf Grund der Fehlerbreite der Analysenmethode keine allzu große Bedeutung beigemessen werden. Der Anstieg an Umlagerungsprodukt um ungefähr 4% verglichen mit den Versuchen 8 bis 11 ist auf die unterschiedliche Polarität des Reaktionsmediums zurückzuführen.

Alle umgelagerten Endprodukte finden auch hier ihre zwanglose Erklärung im Zerfall des solvatisierten Diazonium-Ions zum solvatisierten Allylkation, das sich durch Reaktion mit Acetat, Wasser oder DMFA zu den Endprodukten stabilisiert.

2.3. Versuche in Gegenwart von Lithiumhalogeniden

Reaktionen mit verschiedenen Halogeniden sollten weitere Aufschlüsse über die Abhängigkeit der Umlagerungstendenz von der Nucleophilie der benutzten Anionen erbringen. In Vorversuchen konnten in DMFA/ H_2O als Reaktionsmedium sowohl mit LiBr als auch mit LiI keine Allylhalogenide isoliert werden. Statt dessen wurde im Gaschromatogramm ein Peak in üblicher Größe gefunden, der durch Vergleich mit einer authentischen Probe als Ameisensäureallylester identifiziert wurde. Offensichtlich hatte nur mit den DMFA-Molekülen des Lösungsmittels eine Reaktion stattgefunden. Um die Frage zu klären, ob sich einmal gebildetes Allylhalogenid unter den Versuchsbedingungen mit DMFA umsetzt, wurde eine Probe Allylbromid diesen Bedingungen unterworfen. Nach Extraktion des Allylbromids mit Pentan zeigte die

DMFA/H₂O-Phase bei der Zugabe von Silbernitrat nur eine leichte Trübung an. Titration nach Volhard ergab maximal 0,2% Bromid. Einmal gebildetes Allylhalogenid setzt sich unter unseren Bedingungen also nicht mit DMFA um.

Versuche mit Halogeniden wurden nach diesen Ergebnissen in DMFA/Wasser nicht weiter verfolgt.

3. Umsetzungen des Vinyl Diazomethans in Diglyme/D₂O

Wegen der Schwierigkeiten, die bei den Versuchen in Gegenwart von Lithiumhalogeniden im Abschnitt II.2.3. auftraten, wurde das DMFA durch einen reaktionsträgeren Äther ersetzt. Ich wählte auf Grund seiner guten Löslicheitseigenschaften ein Gemisch von Diglyme (Di-äthylenglykoldimethyläther) und schwerem Wasser. Während der Reaktion wurde wiederum ein Mischungsverhältnis der Komponenten von 1:1 durchlaufen. Vinyl Diazomethan wurde, in Diglyme gelöst, zur Reaktionslösung getropft. Die Ausbeuten an Diazoverbindung betrugen im Mittel 43%.

Die Polarität des Reaktionsmediums sollte derjenigen des unter II.2. verwendeten Lösungsmittelgemisches ähnlich sein, vielleicht durch den Dimethyläther anstelle des DMFA um einiges geringer. Dennoch sind die gleichen Erwartungen berechtigt, die unter II.2. angeführt wurden. Zum Vergleich mit den Umsetzungen in DMFA/D₂O wurden auch in Diglyme/D₂O Reaktionen mit Di-deutero-schwefel- und Essigsäure-1-d ausgeführt.

3.1. Reaktion mit Di-deutero-schwefelsäure

Bei der Umsetzung von Vinyl Diazomethan mit Schwefelsäure in Diglyme/D₂O wurde nur Allylalkohol in Ausbeuten von (47,2±0,4)% gefunden. Für die Bildung eines Schwefelsäureesters ergaben sich keine Anzeichen. Wie die Versuche 18

und 19 der Tabelle 6 zeigen, ergab sich auch in diesem Reaktionsmedium eine beträchtlich asymmetrische Verteilung des eingebauten Deuteriums. $(18,9 \pm 0,4)\%$ der Markierung wurden in der Vinylstellung gefunden. Dieser Anteil des Endproduktes ist aus einer Umlagerung hervorgegangen.

3.2. Reaktion mit Essigsäure-1-d

Wie in DMFA/D₂O konnten auch in Diglyme/D₂O bei der Reaktion von Essigsäure-1-d mit Vinyldiazomethan sowohl der Essigsäureallylester als auch Allylalkohol in ausreichender Menge isoliert werden. Die Gesamtausbeute von Ester und Alkohol, bezogen auf Vinyldiazomethan, betrug 63%, davon waren 17% Allylacetat und 46% Allylalkohol. Unter Berücksichtigung des Molverhältnisses von D₂O und CH₃CO₂D ergab sich, daß der Ester 7,7mal häufiger gebildet wurde als der Alkohol.

Die Analyse der Deuteriumverteilung zeigte bei den Versuchen 20 und 21 (Tabelle 6) für den Essigsäureallylester $(13,6 \pm 1,9)\%$ an Umlagerungsprodukt. Auch hier fand man eine erhöhte Umlagerungstendenz für die Bildung der Allylalkohole; aus der Tabelle 6 ergeben sich $(20,5 \pm 0,1)\%$ Allylumlagerung.

Tabelle 6

Versuche in Diglyme/D₂O (ca.1:1)

Versuch	Ansatz in 25 ml Lsgm.				Produkt  X ^{a)}	rel.Deuterium- gehalt % b)c)	
	Säure DX		Salz LiY			Vinylp.	Allylp.
	X	mMol	Y	mMol			
18	DSO ₄	20	-	-	OD	19,2	80,8
19	DSO ₄	20	-	-	OD	18,5	81,5
20	OAc	40	-	-	OAc	15,4	84,6
					OD	20,4	79,6
21	OAc	40	-	-	OAc	11,7	88,3
					OD	20,6	79,4
22	DSO ₃	20	Cl	50	Cl	18,5	81,5
23	DSO ₄	20	Br	50	Br	20,0	80,0
					OD	21,8	78,2
24	DSO ₄	20	Br	50	Br	26,6	73,4
					OD	24,4	75,6
25	DSO ₄	20	J	50	J	46,7	53,3
					OD	28,7	71,3

- a) Ausbeuten siehe Text und Tabelle 7
- b) Absoluter Deuteriumgehalt und Fehlergrenzen siehe Abschnitt:
NMR-Spektren
- c) Relative Deuteriumverteilung nach Methode A(siehe Abschnitt:
NMR-Spektren)

3.3. Reaktionen mit Di-deutero-schwefelsäure in Gegenwart von Lithiumhalogeniden

Vinyldiazomethan wurde in Gegenwart von Lithiumhalogeniden mit Di-deutero-schwefelsäure zu Allylverbindungen umgesetzt. Die Salzkonzentration des Reaktionsmediums betrug jeweils 2 Mol/l. Bei den Versuchen mit den drei Halogeniden

(Cl⁻, Br⁻, J⁻) konnte jeweils das Allylhalogenid erhalten werden. Die zugehörigen Alkohole wurden ebenfalls isoliert. In der Tabelle 7 findet man die Ausbeuten der Versuche 22 bis 25 zusammengestellt.

Tabelle 7

Versuch	Gesamtausbeute %	 X	Ausbeute %	$\frac{\text{X}{\text{OD}}$
22	50,4	Cl	28,0	20,5
		OD	22,4	
23	53,1	Br	22,8	12,3
		OD	30,3	
24	54,1	Br	23,6	12,7
		OD	30,5	
25	56,0	J	24,9	16,4 ^{a)}
		OD	31,7	

a) korrigierter Wert (siehe Text)

Um festzustellen, wieviel Allylhalogenid unter den Reaktionsbedingungen zu Allylalkohol hydrolysiert wurde, setzte ich Allylbromid und Allyljodid diesen Bedingungen aus. Im Falle des Bromids wurde keine Hydrolyse gefunden, während sich das Allyljodid zu 11% zum Alkohol umgesetzt hatte. Dieser Hydrolyseanteil wurde bei der Berechnung des Verhältnisses Allyljodid zu Allylalkohol in der Tabelle 7 berücksichtigt.

Aus der Tabelle 6 ist ersichtlich, daß der Anteil an umgelagertem Allylhalogenid vom Chlorid zum Bromid geringfügig ansteigt, während für das Jodid nahezu ein Verhältnis von 1 zwischen umgelagertem und nicht umgelagertem Produkt

gefunden wird; letzteres überwiegt aber noch geringfügig. Bei den Allylalkoholen findet man sowohl im Falle des Bromid- als auch des Jodid-Versuches nahezu dreiviertel des Produktes nicht umgelagert. Dennoch wird eine um einige Prozente höhere Umlagerungsrate beim Alkohol des Versuches 25 gegenüber denjenigen der Versuche 23 und 24 deutlich.

Zur Interpretation der Ergebnisse der Umsetzungen des Vinylldiazomethans in Diglyme/ D_2O können wir uns auch hier des Schemas 18 bedienen. Bei den Reaktionen mit Schwefelsäure und in Gegenwart von Lithiumhalogeniden ist wiederum das D_3O^+ -Ion als deuterierendes Agens anzusprechen, bei der schwachen Essigsäure zum großen Teil die undissoziierte Säure selbst. In beiden Fällen erhält man das Allyldiazonium-Ion, bei dem entweder ein Acetat-Ion oder eine Wasser-Molekel zum positiven Stickstoff die günstigste Lage einnimmt. Ein Verlust von Stickstoff führt jeweils zum nicht umgelagerten Produkt. Bei den Allylalkoholen aus den Schwefelsäure-Versuchen wird in Diglyme/ D_2O der gleiche Anteil an Umlagerung gefunden wie in DMFA/ D_2O . Dieser Anteil ist gegenüber den Alkoholen aus den Essigsäure-Versuchen geringer, scheint also auf die Hypothese einer orientierten Wasser-Molekel hinzuweisen.

Aus den orientierten Assoziaten erhält man durch Hydratation die Stufe des solvatisierten Diazonium-Ions. Direkter Angriff von Wasser oder Acetat führt von hier ebenfalls zum Endprodukt ohne Umlagerung. Die Beteiligung eines solchen Mechanismus wird vor allem für die Alkohole aus den Essigsäure-Versuchen von größerer Bedeutung sein, da diese nur aus dem solvatisierten Allyldiazonium-Ion hervorgegangen sein können, wenn man im polaren Reaktionsmedium den Austausch eines Acetat-Anions im primären Ionenpaar, das nur eine relativ kurze Lebensdauer haben dürfte, gegen eine orientierte Wasser-Molekel für wenig wahrscheinlich hält.

Die Essigsäureallylester zeigen in Diglyme/D₂O praktisch den gleichen Anteil an Umlagerung wie in DMFA/D₂O. Auch das Verhältnis von Ester zu Alkohol gleich 7,7 ist hier dem in DMFA/D₂O sehr ähnlich. Polaritätsunterschiede der beiden Lösungsmittelgemische werden nicht deutlich.

Zerfall des Diazonium-Ions führt zum mesomeren Allylkation. Seine statistische Reaktion am C(1) und C(3) mit den anwesenden Nucleophilen ergibt nicht umgelagertes und umgelagertes Endprodukt; letzteres findet dadurch seine Deutung.

Größere Schwierigkeiten bereitet die Interpretation der Versuche in Gegenwart der Lithiumhalogenide. Die Allylalkohole aus diesen Reaktionen zeigen beim Bromid-Versuch nur eine geringfügige Erhöhung des Umlagerungsanteils, der vielleicht auf einen Salzeffekt zurückzuführen ist. Das Ansteigen auf 28,7% in Gegenwart von Jodid findet in der 11%igen Hydrolyse des entstandenen Allyljodids seine einleuchtende Erklärung.

Entgegen der wachsenden Nucleophilie vom Chlorid zum Jodid erhält man beim Allylchlorid den geringsten Anteil an Umlagerungsprodukt. Zum Allylbromid findet ein geringes Ansteigen statt, beim Jodid resultiert nahezu eine Gleichverteilung des Deuteriums. Ganz offenbar hat sich das reaktive Allyljodid während der gaschromatographischen Abtrennung isomerisiert. Die Frage, ob eine solche Isomerisierung auch für das Bromid in geringem Maße zutrifft, ist nicht zu beantworten. Sehr widersprüchlich sind auch die erhaltenen Verhältnisse von Allylhalogenid zu Allylalkohol (Tabelle 7). Die Änderung von 12,5 beim Bromid auf 16,4 beim Jodid scheint einen Einfluß der Nucleophilie auszudrücken. Überhaupt nicht in diese Reihe ordnet sich der Wert 20,5 beim Chlorid ein. Ob die Unstimmigkeiten beim Chlorid auf undissoziierten Chlorwasserstoff zurückgeführt werden können, wie es bei der säurekatalysierten Zersetzung von Diphenyldiazomethan möglich war¹¹²⁾, bleibt ungewiß. Auch Rinkler¹²⁾ fand bei der Zersetzung von Diazoisobutan

in manchen Fällen ein Abweichen der Produktverhältnisse vom Gang der Nucleophilie zugesetzter Anionen.

4. Umsetzungen des Vinyldiazomethans in Deuteromethanol

Die folgenden Reaktionen wurden in Deuteromethanol als Lösungsmittel ausgeführt. Das Vinyldiazomethan wurde, in Methanol gelöst, zugetropft. Die gasvolumetrische Bestimmung der Diazoverbindung ergab im Mittel Ausbeuten von 41%, bezogen auf den eingesetzten N-Allyl-N-nitroscharnstoff.

Das Methanol sollte in seiner Polarität zwischen den früher benutzten Lösungsmittelgemischen o-Xylol/Methanol und DMFA bzw. Diglyme/D₂O liegen. Somit sollten auch die Produkte eine Deuterium-Verteilung aufweisen, die in gleicher Größenordnung liegt. Interessant war die Frage der Temperaturabhängigkeit des Anteils, der aus einer Allylumlagerung hervorgegangen ist.

4.1. Reaktionen mit Di-deutero-schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen

Vinyldiazomethan in 5 ml Deuteromethanol wurde zu einer Lösung von jeweils 10 mMol D₂SO₄ (20 mMol D⁺) in 10 ml Deuteromethanol getropft. Als Produkt erhielt man nur Allylmethyläther in Ausbeuten um 90%, bezogen auf die Diazoverbindung. Anzeichen für einen Schwefelsäureester konnten, wie erwartet, nicht gefunden werden. Die Umsetzungen der Versuche 26 bis 28 wurden bei -80°C, bei 0°C und bei 65°C (refluxierendes Methanol) ausgeführt. Den Deuterierungsgrad und die Deuteriumverteilung auf die beiden möglichen Positionen, die nach drei Methoden ermittelt wurde, entnehme man der Tabelle 8.

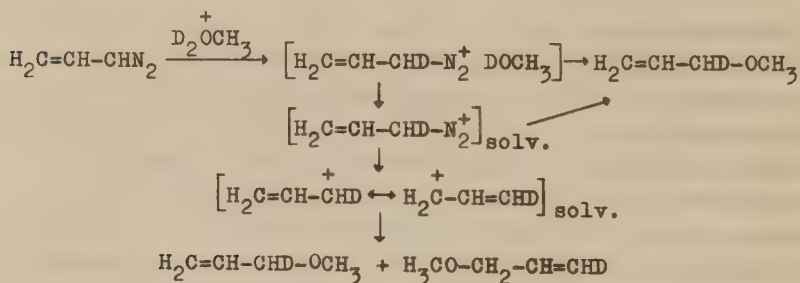
Tabelle 8

Versuch	 X	Reaktions- temp. °C	Deuterie- rungsgrad %	relativer Deuterium- gehalt in der Vinylp. %		
				b)	c)	d)
26	OCH ₃	-80	89,3 ^{a)}	18,3	16,7	16,6
27	OCH ₃	±0	85,1	20,7	19,9	21,6
28	OCH ₃	+65	89,3	25,8	21,4	21,2

- a) massenspektrometrisch
 b) nach Methode A (aus NMR-Spektren, siehe dort)
 c) nach Methode B (aus Massen- und NMR-Spektren, siehe dort)
 d) nach Methode C (aus Massenspektren, siehe dort)

Ähnlich wie bei früheren Versuchen findet man auch hier eine recht asymmetrische Deuteriumverteilung. Ein Einfluß der unterschiedlichen Reaktionstemperatur macht sich nur in geringem Maße bemerkbar. Bei tiefer Temperatur erhält man im Mittel der Analysenmethoden (17,2±0,5)%, bei 0°C (20,7±0,5)% und bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels (22,8±1,5)% Umlagerungsprodukt.

Schema 20



Die Bildung des umgelagerten und nicht umgelagerten Allylmethyläthers kann mit Hilfe des Schema 20 erläutert werden. Deuterierendes Agens wird auch hier wie in o-Xylol/Methanol aus Dideutero-methyl-oxonium-Ion (CH_3OD_2^+) sein. Im ersten Schritt der Reaktion entsteht unter Einbau eines Deuteriumatoms ein Allyldiazonium-Ion mit einem orientierten Methanol-Molekül. Verlust von Stickstoff und Abgabe eines Deuterons aus diesem Assoziat führt zum Allyläther ohne Umlagerung. Im relativ polaren Lösungsmittel Methanol sollte aus obigem "quasi Ionenpaar", bei dem die Stelle des Anions von einem neutralen Lösungsmittelmolekül eingenommen wird, jedoch schnell ein "normal" solvatisiertes Allyldiazonium-Ion entstehen. Eine Art $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion mit den Lösungsmittelmolekülen auf dieser Stufe ist denkbar, kann aber nicht bewiesen werden. Dies wäre der zweite Weg zum nicht umgelagerten Endprodukt. Zerfall des Diazonium-Ions führt zum mesomeren Allylkation, das sich zu gleichen Teilen zu den beiden Endprodukten stabilisiert.

Eine Temperaturerhöhung sollte die Solvation und den Zerfall der Diazonium-Zwischenstufe beschleunigen und somit Anlaß zur vermehrten Bildung von umgelagertem Produkt geben. Diese Tendenz wird auch gefunden, ist aber doch recht gering, wenn man die Fehlerbreiten der Analysenmethoden berücksichtigt. Die geringe Temperaturabhängigkeit stellt jedoch ein Zeugnis für den kleinen Aktivierungsenergiebedarf des Diazonium-Zerfalls dar. Der Einfluß der Temperatur auf die Diffusionsgeschwindigkeit und damit die Solvation kann sich daher nur wenig auswirken.

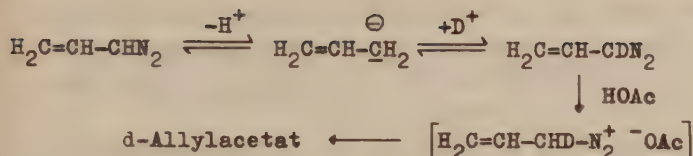
III Allyldiazonium-Ionen und Allylkationen aus der alkalischen Zersetzung von Nitrosoharnstoffen

1. Zersetzung von N-Allyl-N-nitrosoharnstoff in Deuteromethanol

Bei den Zersetzungen von N-Allyl-N-nitrosoharnstoff in Deuteromethanol mit Basen sollten das Allyldiazonium- und das Allylkation in alkalischer Lösung entstehen. Durch das deuterierte Lösungsmittel und Änderungen der Basenkonzentration besteht die Möglichkeit, einen Einblick in beteiligte Gleichgewichte zwischen Diazonium-Ion, Diazoverbindung und dem Anion der Diazoverbindung zu gewinnen. Wieder ist die Frage der Beteiligung von Ionenpaar-Prozessen und einer direkten Substitution des Diazonium-Stickstoffs an Hand der Menge des eingebauten Deuteriums und dem Anteil an Umlagerungsprodukten zu diskutieren.

Alle folgenden Umsetzungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. In einem Vorversuch ergab sich, daß Vinylldiazomethan selbst in Methanol nur geringfügig protoniert wird; die Cyclisation der Diazoverbindung zum Pyrazol wird zur Hauptreaktion. Die Beteiligung des Anions des Vinylldiazomethans ließ sich durch einen Wasserstoff-Deuterium-Austausch beweisen. Vinylldiazomethan wurde in eine ca. 1 molare Lösung von Natriummethylat in 15 ml Deuteromethanol destilliert. Nach Erwärmen auf Zimmertemperatur wurde mit 15 ml D_2O versetzt und die Diazoverbindung mit Pentan extrahiert. Die tiefroten Pentanextrakte wurden mit 3 ml D_2O gewaschen, um gelöstes Methanol zu entfernen. Zu der so gewonnenen Lösung von Vinylldiazomethan in Pentan wurde eine Lösung von Essigsäure in Pentan (2 mMol/ml) getropft. Unter Stickstoffentwicklung und Entfärbung bildete sich Allylacetat, das gaschromatographisch abgetrennt wurde. Das Massenspektrum dieser Verbindung ergab: 9,2% d_0 -, 57,0% d_1 - und 33,8% d_2 -Allylacetat.

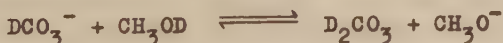
Schema 21



Das Massenspektrum zeigt an, daß der H/D-Austausch am Vinylldiazomethan in alkalischer Lösung fast quantitativ verlaufen ist. Die Bildungsweise der monodeuterierten Verbindung gibt das Schema 21 wieder. Eine Erklärung für das Entstehen des zweifach deuterierten Acetats ist so nicht gegeben. Eventuell enthielten die Pentan-Extrakte noch etwas Deuteromethanol, das sich mit der Essigsäure ins Gleichgewicht setzte. So gebildete Deuteroessigsäure ergibt dann mit Vinylldiazomethan-d₁ die zweifach deuterierten Acetate. Eindeutig demonstriert dieser Versuch jedoch, daß in alkalischer Lösung ein Gleichgewicht zwischen der Diazoverbindung und ihrem Anion, das mit der Azid-Gruppierung isoster ist, vorliegt. Ein alkalischer D/H-Austausch wurde auch von Wiberg¹¹³⁾ am Cyclopropyldeuterodiazomethan beobachtet.

1.1. Spaltung mit schwachen Basen in Deuteromethanol

Zuerst wurde die Zersetzung von N-Allyl-N-nitrosoharnstoff in schwach alkalischer Lösung durchgeführt. Man suspendierte NaOCHO, KDCO₃ und K₂CO₃ in Deuteromethanol. Dabei stellen sich mit dem Methanol folgende Gleichgewichte ein



Die wirksame Base ist in allen Fällen das Methylat-Anion. Auf Grund der unterschiedlichen Basizität der verwendeten Salze liegt eine Methylat-Lösung geringer, aber verschiedener Konzentration vor. Als Produkte erhält man in allen Fällen die Allylmethyläther.

Unter Rühren wurde eine Lösung des Nitrosoharnstoffs in Deuteromethanol zur vorgelegten Suspension der Basen getropft. Der Reaktionsverlauf wurde durch gasvolumetrische Bestimmung des freigesetzten Stickstoffs verfolgt. Die Zeit bis zur vollständigen Spaltung des Nitrosoharnstoffs war stark von der Basenkonzentration abhängig. Während beim Versuch 29 in Gegenwart von Formiat 8 Tage benötigt wurden, sank der Zeitbedarf bis zur Beendigung der Gasentwicklung über 16 Stunden bei DCO_3^- (Versuch 30) auf 3 bis 4 Stunden bei den Carbonat-Versuchen (31 und 32). Auch in den letzten Fällen wurde erst nach mindestens 18 Stunden aufgearbeitet.

Die gebildeten Allylmethyläther wurden nach der Aufarbeitung der Reaktionslösung gaschromatographisch isoliert und massenspektrometrisch vermessen. Die Ausbeuten, den Deuteriumgehalt der Äther und seine Verteilung für die Zersetzungen in Gegenwart schwacher Basen (Versuche 29-32) entnehme man der Tabelle 9. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sollen gemeinsam mit den Resultaten der Versuche 33 bis 35 diskutiert werden.

Tabelle 9

Spaltungen von N-Allyl-N-nitrosoharnstoff
in Deuteromethanol

Versuch	Base	Konz. Mol a)	 X X	Ausbeute % b)	Deuterium- gehalt % c)	rel. Deuterium- gehalt % Allylp. Vinylp. d)
29	HCO_2^-	1	OCH_3	90	24,7	67,3 32,7
30	DCO_3^-	1	OCH_3	>100 ^{e)}	23,9	76,5 23,5
31	CO_3^{2-}	1	OCH_3	98	20,3	77,8 22,2
32	CO_3^{2-}	5	OCH_3	61	4,9	-- --
33	OCH_3^-	1	OCH_3	52	0,6	-- --
34	OCH_3^-	1	OCH_3	49	3,0	-- --
35	CO_3^{2-} ClO_4^- f)	1	OCH_3	56	2,3	-- --

- a) Mole der Base pro Mol Nitrosoharnstoff
b) aus gasvolumetrischer Stickstoff-Bestimmung
c) massenspektrometrisch
d) nach Methode C (siehe Abschnitt: Massenspektren)
e) Stickstoff enthält noch CO_2
f) die Lösung war 0,3 molar an NaClO_4

1.2. Spaltung mit Methylat in Deuteromethanol

In starker alkalischer Lösung sollte ein Gleichgewicht zwischen Diazonium-Ion und Diazoverbindung mehr zur Seite der Diazoverbindung verschoben sein und damit zu einem Absinken der Ausbeuten an Äthern führen. Die Beteiligung des Anions der Diazoverbindung müßte nachweisbar sein. Die aus dem Diazonium-Ion und dem Carbonium-Ion resultierenden

solvatisierten Diazonium-Ions und der Diazoverbindung über die gleichen Zwischenstufen und Protonierungs-Deprotonierungs-Gleichgewichte, wie sie unter I.5. für den allgemeinen Fall ausführlich dargestellt wurden. Aus dem zunächst entstehenden nicht deuterierten Allyldiazonium-Ion geht einmal unter Stickstoff-Verlust das solvatisierte, mesomere Allylkation hervor. Dieses Carbonium stabilisiert sich zu den nicht markierten Allylmethyläthern. Auf diesem Weg wird der größte Teil des Endprodukts gebildet. Eine S_N2 -Substitution des primär entstandenen Diazonium-Ions durch Methylat oder Lösungsmittelmoleküle kann nicht nachgewiesen werden.

Durch Deprotonierung des unmarkierten, solvatisierten Diazonium-Ions entsteht über ein Gleichgewicht (I), das von der Basenkonzentration abhängig ist, freies Vinyl Diazomethan, das sich bei größerer Konzentration an seiner roten Farbe zu erkennen gibt. Das Diazoalkan cyclisiert hauptsächlich zu Pyrazol. Neben dem Ringschluß sind noch zwei Gleichgewichte (II und III) beteiligt. Einmal kann durch weitere Base ein Proton der Diazoverbindung herausgelöst werden. Man erhält das Anion des Vinyl Diazomethans, das durch das Lösungsmittel zur Diazoverbindung deuteriert werden kann (IV). Deuteriertes Vinyl Diazomethan cyclisiert wiederum zum Pyrazol. Die Beteiligung des H/D-Austausches über das Anion wurde für den Versuch 34 bewiesen. Die auf die gleiche Weise, wie unter III.1. ausführlich beschrieben, isolierte und mit Essigsäure umgesetzte Diazoverbindung ergab ein Allylacetat, dessen Massenspektrum 7,9% d_0 -, 81,3% d_1 - und 10,8% d_2 -Produkt aufwies. Auch hier war demnach der Austausch über das Anion nahezu quantitativ. Für das dideuterierte Acetat gilt das gleiche, wie für das unter III.1. Gesagte.

Zum anderen besteht ein pH-abhängiges Gleichgewicht (II) zwischen undeuterierter Diazoverbindung und einem mono-deuterierten Allyl-diazonium-methylat-Ionenpaar. Diese

Spezies kann unter Stickstoff-Verlust zum nicht umgelagerten Allylmethyläther zerfallen oder im polaren Lösungsmittel solvatisiert werden. Von dem so entstandenen, deuterierten Diazonium-Ion führt S_N2 -Substitution ebenfalls zum nicht umgelagerten Äther. Verlust von Stickstoff bildet das markierte Allylkation, das zu gleichen Teilen umgelagertes und nicht umgelagertes Endprodukt ergibt.

Genauere Angaben über die Lage der beteiligten Gleichgewichte lassen sich nicht machen. Jedoch läßt sich aus den Resultaten der Tabelle 9 für die Zersetzungsreaktionen in Deuteromethanol folgendes entnehmen: Mit wachsender Methylat-Konzentration verschiebt sich das Gleichgewicht (I) (Schema 22) auf die Seite der Diazoverbindung. Die Stickstoff-Ausbeuten sinken von ca. 100% auf ungefähr 50%. Während in schwach alkalischer Lösung noch ca. 25% Deuterium im Allylmethyläther gefunden werden, sinkt dieser Prozentsatz mit wachsender Basenkonzentration auf sehr geringe Werte ab. Zunehmend gewinnt das Gleichgewicht (III) die Oberhand über (II); es findet kaum noch Protonierung des Diazoalkans statt. In den Lösungen höherer Methylat-Konzentration (Versuche 32-34), in denen die Gleichgewichte (III) und (IV) vorherrschend sind, wird das Vinyl Diazomethan- d_1 nicht mehr zum Allyl- d_2 -diazonium-Ion deuteriert, denn es lassen sich keine dideuterierten Allylmethyläther nachweisen. Ein (V) analoges Gleichgewicht mit Deuteromethanol wird sich demnach nicht einstellen.

Die Bildung der deuterierten Äther nimmt ihren Ausgang vom Allyl- d_1 -diazonium-methylat-Ionenpaar über das Gleichgewicht (II). Die Änderung des Umlagerungsanteils der Versuche 29 bis 31 scheint ein Indiz für die Beteiligung eines S_N2 -Mechanismus zu sein. Bei höherer Methylat-Konzentration wird das solvatisierte Diazonium-Ion schneller substituiert, als es zum mesomeren Kation zerfällt. Das Ergebnis ist ein geringerer Umlagerungsanteil. Ebenso kann die wachsende Basenkonzentration die Solvation des Ionenpaares beeinflussen und dessen direkten Zerfall zum nicht umgelagerten Pro-

dukt begünstigen. Eine Entscheidung zwischen beiden Wegen läßt sich hier nicht fällen. Der umgelagerte Äther entsteht zu gleichen Teilen mit nicht umgelagertem Produkt durch Zerfall des Diazonium-Ions aus dem Allylkation; dieser Weg galt auch für die Umsetzungen im sauren Milieu.

Der Versuch 35 mit Carbonat als Base in Gegenwart von Perchlorat-Ionen gibt kein plausibles Bild. Man erwartet bei ungefähr gleichem Deuteriumgehalt wie bei Versuch 31 eine höhere Umlagerungsrate. Statt dessen ist der Deuteriumeinbau auf 2,3% abgesunken. Offenbar wird der Zerfall des primären Diazonium-Ions beschleunigt und eine Protonierung entstandenen Vinylldiazomethans weitgehend unterdrückt. Ob für dieses Ergebnis ein Salzeffekt verantwortlich gemacht werden muß, kann ich nicht sagen.

Auf Grund der Fehlerbreiten der Analysenmethoden und des geringen Deuteriumgehaltes der Äther der Versuche 32 bis 34 lassen sich bei diesen höheren Basenkonzentrationen keine Aussagen über das Ausmaß der Umlagerung machen. Um auch hier einen Einblick zu gewinnen, war es erforderlich, einen spezifisch monodeuterierten Allylnitrosoharnstoff unter den gleichen Bedingungen in normalem Methanol zu zersetzen.

2. Zersetzung von N-(γ -d₁-Allyl-)N-nitrosoharnstoff in Methanol

Der γ -deuterierte Allylnitrosoharnstoff wurde auf folgendem Wege dargestellt: Im Propargylharnstoff wurde der Acetylenwasserstoff in schwerem Wasser gegen Deuterium ausgetauscht. Reduktion dieses Harnstoffs mit Chrom-II-sulfat in wässriger Lösung lieferte den γ -d₁-Allylharnstoff. Nitrosierung dieses Produktes mit Natriumnitrit/Schwefelsäure in Wasser ergab den gewünschten N-(γ -d₁-Allyl-)N-nitrosoharnstoff.

Die alkalische Spaltung des spezifisch deuterierten Nitrosoharnstoffs in Methanol sollte auch bei höherer Basenkonzentration

zentration Allylmethyläther ergeben, die im Gegensatz zu den Versuchen 32 bis 34 Schlüsse auf das Ausmaß der Umlagerung bei ihrem Entstehen gestatten. Außerdem müßte die mögliche Beteiligung einer nucleophilen Substitution des Diazonium-Ions deutlicher zu erkennen sein.

2.1. Spaltungen mit Methylat und Carbonat in Methanol

Bei den Versuchen 36 bis 38 wurde zu der gerührten Lösung der Base eine äquimolare methanolische Lösung von α - d_1 -Allylnitrosoharnstoff getropft. Die Umsetzungen mit Methylat fanden in homogener Lösung, die in Gegenwart von Carbonat in Suspension statt. Wiederum wurden die Reaktionen gasvolumetrisch verfolgt. Ebenso wie bei den früheren alkalischen Zersetzungen wurde auch hier erst am folgenden Tage aufgearbeitet. Die Ergebnisse entnehme man der Tabelle 10.

Die Resultate der Versuche 36 bis 38 sollen mit Hilfe des Schema 23 diskutiert werden. Die Spaltung des N-(α - d_1 -Allyl-)N-nitrosoharnstoffs folgt bis zur Stufe des solvatisierten Diazonium-Ions dem für den allgemeinen Fall gegebenen Schema 13 - Kapitel I.5. -: Abstraktion eines Protons der Amidogruppe, Zerfall in Isocyansäure und Diazotat, Protonierung und Wasser-Abspaltung zum Diazonium-Ion. Mit wachsender Basenkonzentration wird das Gleichgewicht (I) wieder zur Seite der Diazoverbindung verschoben. Die Gasausbeute und damit der Anteil an Allylmethyläther sinkt ab. Das Gleichgewicht (III) gewinnt gleichzeitig an Bedeutung, wirkt sich auf die Produktzusammensetzung jedoch nicht erkennbar aus.

Tabelle 10

Spaltung von N-(α -d₁-Allyl-)N-nitrosoharnstoff
in Methanol

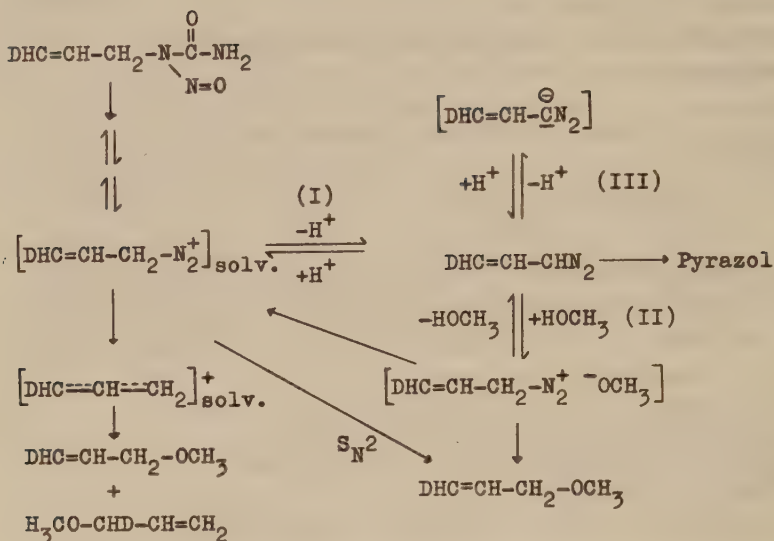
Versuch	Base	Konz. Mol a)	 X X	Ausb. % b)	Deuterium- gehalt % c)	rel. Deuterium- gehalt % Allylp. Vinylp. d)
36	OCH ₃ ⁻	1	OCH ₃	54	78,6	21,0 79,0
37	OCH ₃ ⁻	1	OCH ₃	51	78,2	21,4 78,6
38	CO ₃ ²⁻	1	OCH ₃	79	87,7	21,7 78,3

- a) Mole der Base pro Mol Nitrosoharnstoff
b) aus gasvolumetrischer Stickstoffbestimmung
c) massenspektrometrisch
d) nach Methode C (siehe Abschnitt: Massenspektren)

Bei allen drei Versuchen wurde vom gleichen Nitrosoharnstoff ausgegangen. Der absolute Deuteriumgehalt der Allylmethyläther sollte demnach gleich sein. Die Werte der Tabelle 10 zeigen jedoch einen Abfall des Gehaltes um ca. 10% bei den Methylat-Versuchen. Eine Erklärung dafür kann ich nicht geben.

Der Anteil an Umlagerungsprodukt ergibt sich aus dem relativen Deuteriumgehalt in der Allylposition. Dieser Äther ist mit der gleichen Menge nicht umgelagerten Produktes durch Zerfall des solvatisierten Diazonium-Ions zum Allylkation und dessen Reaktion mit Methylat oder Methanol entstanden. Ein Vergleich mit Versuch 31 der Tabelle 9 zeigt, daß bei beiden Carbonat-Versuchen die gleiche Umlagerungsrate gefunden wird. Erstaunlich ist, daß bei höherer Methylatkonzentration (Versuche 36 und 37) eine Tendenz zur Abnahme der Umlagerung höchstens angedeutet wird. (Man bedenke die Fehlerbreite der Analysenmethode.) Eine Protonierung des

Schema 23



Vinyldiazomethans durch das Lösungsmittel über das Gleichgewicht (II) zum Diazonium-methylat-Ionenpaar, das im polaren Lösungsmittel schnell solvatisiert wird, gerät mit wachsender Basenkonzentration mehr und mehr ins Hintertreffen. Die Versuche 29 bis 34 machten deutlich, daß auf diesem Wege entstandenes Endprodukt von 25% auf fast 0% abnimmt. Auch bei den Versuchen 36 bis 38 kann demnach nur maximal 20% über das Gleichgewicht (II) gebildet worden sein. Da aber ungefähr 55-60% des Endprodukts nicht über das Allylkation entstanden sein können, muß deren Bildung zwangsläufig vom primär entstandenen Allyldiazonium-Ion seinen Ausgang nehmen. Nicht umgelagertes Produkt erhält man von dieser Stufe nur durch einen direkten Angriff eines Methylat-Ions oder eines Lösungsmittelmoleküls im Sinne einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion. Da man für die Versuche 36 bis 38 kaum eine Änderung im Umlagerungsanteil findet, wirkt sich die große Nucleophiliedifferenz zwischen Methylat und Methanol nicht merklich aus.

Dieses Ergebnis kann in zwei Gesichtspunkten seine Erklärung finden: Einmal liegen die Lösungsmittelmoleküle in ca. 22-fachem Überschuß bezüglich der Methylat-Ionen vor, zum anderen erfordert der Diazonium-Zerfall nur eine geringe Aktivierungsenergie, so daß der Nucleophilieunterschied zwischen dem Lösungsmittel und seinem Anion weitgehend an Bedeutung verliert.

Zersetzungen von Crotylnitrosoharnstoff mit den gleichen Basen in Methanol zeigten eine um ungefähr 6-10% höhere Umlagerungsrate⁶²⁾, die sicher teilweise durch die Stabilisierung des Allylkations durch die Methylgruppe begründet werden muß. Unterschiede in der Basenkonzentration wirken sich auf die Produktzusammensetzung etwas deutlicher aus, als es in den Zersetzungen dieser Arbeit der Fall war. Beim α -Methylallylsystem wurde eine der Basenkonzentration entgegenlaufende Erhöhung des Umlagerungsanteils ein S_N2' -Mechanismus verantwortlich gemacht⁶²⁾. Dieser Reaktionstyp muß bei den Zersetzungen des unsubstituierten Allylnitrosoharnstoffs ausgeschlossen werden.

3. Zersetzung von N-(2-d₁-Cyclopropyl-)N-nitrosoharnstoff in Methanol

Den in 2-Stellung deuterierten Cyclopropylnitrosoharnstoff stellte ich auf folgendem Wege dar: Allylchlorid wurde radikalisch mit DBr zum 1-Chlor-2-d₁-3-brom-propan umgesetzt. Austausch des Broms gegen Cyanid ergab ein deuteriertes Chlorbutyronitril, dessen Ringschluß und Verseifung mit NaOH zur 2-d₁-Cyclopropancarbonsäure führte. Der Abbau dieser Säure ergab einen Harnstoff, der mit N₂O₄ in Äther zum N-(2-d₁-Cyclopropyl-)N-nitrosoharnstoff nitrosiert wurde.

Die alkalische Spaltung des deuterierten Cyclopropylnitrosoharnstoffs mit Basen in Methanol sollte zu Allyläthern führen, die aus einem freien Allylkation hervorgegangen sind. Die Deuteriumverteilung in der Allylgruppe dieser Äther ge-

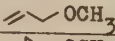
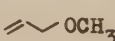
stattete die Bestimmung des sekundären Deuterium-Isotopie-Effektes des Allylkations.

3.1. Spaltung mit schwachen Basen in Methanol

Bei den Versuchen 39 und 40 wurde N-(2-d₁-Cyclopropyl-) N-nitrosoharnstoff in Methanol mit KHCO₃ und K₂CO₃ gespalten. Die Umsetzungen fanden in Suspension statt und wurden bei einer Temperatur von 20,0°C ausgeführt. Als Produkte erhielt ich Cyclopropyl- und Allylmethyläther. Eventuell entstandenes Allen wurde nicht bestimmt. Die Cyclopropylmethyläther konnte ich auf Grund der geringen Ausbeute nicht in Substanz isolieren. Die Allylmethyläther dagegen wurden NMR- und massenspektroskopisch analysiert. Die Integrale der NMR-Spektren der deuterierten Allylmethyläther eichte ich jeweils mit den unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Integralen des nicht markierten Äthers. Die Ergebnisse für die Versuche 39 und 40 entnehme man der Tabelle 11.

Tabelle 11

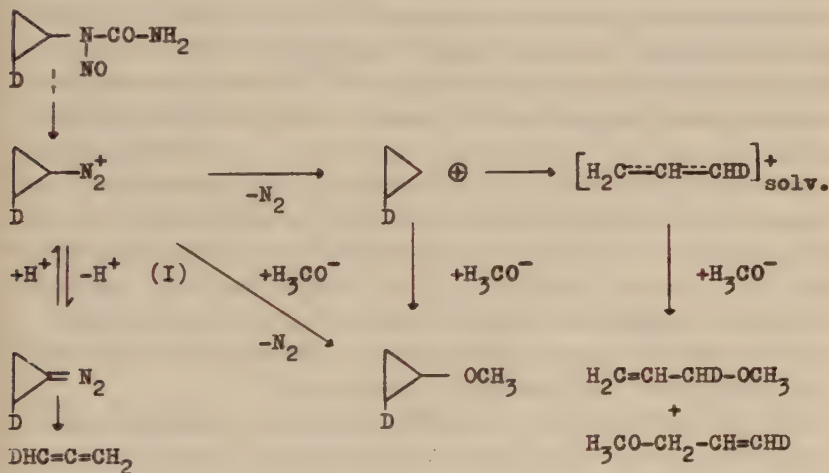
Spaltungen von N-(2-d₁-Cyclopropyl-)N-nitrosoharnstoff in Methanol

Versuch	Base ^{a)}	Produkt	Ausbeute b) c)	Deuterium- gehalt % ^{d)}	rel. Deuteriumg. % Allylp. Vinylp. ^{e)}	$\frac{k_H}{k_D}$
39	HCO ₃ ⁻	 OCH ₃	10,6	--	--	--
		 OCH ₃	79 89,4	79,9	51,9	48,1
40	CO ₃ ²⁻	 OCH ₃	13,9	--	--	--
		 OCH ₃	70 86,1	83,1	51,1	48,9
						0,93 0,96

- a) Jeweils 1 Mol der Base pro Mol Nitrosoharnstoff
b) Gaschromatographisch bestimmte Gesamtausbeuten in Prozent
c) Relative Ausbeuten in Prozent
d) Massenspektrometrisch
e) Nach Methode B (siehe Abschnitt: Massenspektren)

Die Resultate der Versuche 39 und 40 sollen mit Hilfe des Schema 24 erläutert werden. Bis zur Stufe des solvatisierten 2-d₁-Cyclopropyldiazonium-Ions folgt die Spaltung des Nitrosoharnstoffs dem Schema 13 (Kapitel I.5.). Die wirksame Base ist auch hier das Methylat-Anion. Das labile Diazonium-Ion zerfällt unter Stickstoff-Verlust zum Cyclopropylkation¹³⁾¹⁴⁾. Dieses kann zum Cyclopropylmethyläther substituiert werden oder zum freien Allylkation isomerisieren. Letzteres stabilisiert sich zu α- oder σ-deuteriertem Allylmethyläther. Deprotonierung des Cyclopropyldiazonium-Ions ergibt Diazocyclopropan, das zu Allen zerfällt.

Schema 24



Mit wachsender Basenkonzentration wird das Gleichgewicht (I) mehr zur Seite der Diazoverbindung verschoben. Die Gesamtausbeute an Äthern fällt um fast 10% ab. Gleichzeitig wird durch schnellere nucleophile Substitution die Isomerisierung zum Allylkation zurückgedrängt. Als Ergebnis findet man bei Versuch 40 einen Anstieg der Cyclopropyläther-Ausbeute um ca. 3%. Auch eine vermehrte S_N2-Substitution an der Diazo-

nium-Zwischenstufe würde diese Zunahme erklären.

Die erhaltenen Allylmethyläther gehen im Gegensatz zu den früher beschriebenen Umsetzungen aus dem freien solvatisierten Allylkation hervor. Die Verteilung des Deuteriums auf die α - und σ -Position gibt hier nur den Einfluß der Isotopen-Substitution wieder. Bei der Substitution des Allylkations durch Methylat ändert das reagierende Kohlenstoffatom seine Hybridisierung von sp^2 nach sp^3 . Dieser Übergang sollte wegen der etwas größeren Raumerfüllung eines Wasserstoffatoms gegenüber einem Deuteriumatom bei der C-H-Bindung schwerer erfolgen als bei einem D-substituierten Kohlenstoffatom⁸¹⁾. Die unterschiedlichen induktiven Effekte von Wasserstoff und Deuterium wirken sich entgegengesetzt aus, haben aber wohl geringere Bedeutung⁸¹⁾. Im allgemeinen findet man für den Übergang von sp^2 nach sp^3 inverse sekundäre Deuterium-Isotopie-Effekte ($k_H/k_D < 1$)⁸¹⁾. Die Allylmethyläther meiner Versuche sollten demnach mehr Deuterium in der Allyl- als in der Vinylposition besitzen. Dies wird auch gefunden. Aus der relativen Deuteriumverteilung errechnet sich der sekundäre Deuterium-Isotopie-Effekt des Allylkations zu: $k_H/k_D=0,93$ bzw. $k_H/k_D=0,96$. (Dem Unterschied der beiden Werte darf auf Grund der Fehlerbreite der Analysenmethode keine Bedeutung beigemessen werden.) Der gefundene Wert des Isotopie-Effektes liegt in der gleichen Größenordnung wie der σ -Effekt einer cyclischen Allylumlagerung⁸²⁾.

Auf die Interpretation der Ergebnisse der früheren Versuche dieser Arbeit hat der kleine sekundäre Deuterium-Isotopie-Effekt des Allylkations nur einen geringen Einfluß, so daß die dortigen Aussagen ihre Gültigkeit behalten.

IV Zusammenfassung

1. Durch Protonierung von Vinylldiazomethan mit deuterierten Säuren entstand das Allyldiazonium-Ion. Dieses zerfiel teilweise zum Allylkation. Beide Zwischenstufen stabilisierten sich mit anwesenden Nucleophilen zu Allylderivaten.

Alle Allylderivate zeigten eine stark asymmetrische Verteilung des eingebauten Deuteriums. Die Beteiligung von Ionenpaaren und einer S_N2 -Substitution wurde eingehend diskutiert. In einigen Fällen konnte eine nucleophile Substitution des Diazonium-Stickstoffs durch das Anion wahrscheinlich gemacht werden.

Eine Änderung der Lösungsmittelpolarität wirkte sich auf das Ausmaß der Allylumlagerung unerwartet wenig aus. Höhere Polarität (H_3COD , $DMFA/D_2O$, Diglyme/ D_2O) vermehrte die Umlagerung, geringere Solvatationsfähigkeit (o-Xylol) begünstigte einen Ionenpaar-Mechanismus, der zu weniger Umlagerungsprodukt führte.

Die Steigerung der Reaktionstemperatur über einen Bereich von $145^{\circ}C$ beeinflusste die Umlagerungsrate kaum und verdeutlichte den geringen Aktivierungsenergiebedarf des Diazonium-Zerfalls.

Umsetzungen in Gegenwart von Lithiumhalogeniden folgten nicht dem Gang der Nucleophilie der Anionen.

2. Bei der Zersetzung von N-(Allyl-) und N-(α - d_1 -Allyl-)N-nitrosoharnstoff mit Basen in Methanol entstand das Allyldiazonium-Ion in alkalischer Lösung. Gleichgewichte zwischen dem Allyldiazonium-Ion, der zugehörigen Diazoverbindung und dem Anion der Diazoverbindung wurden diskutiert. Die Beteiligung des Anions des Vinylldiazomethans wurde durch einen Wasserstoff-Deuterium-Austausch bewiesen.

Mit wachsender Basenkonzentration fiel die Ausbeute an Allyläthern erheblich ab. Entstandenes Vinylldiazomethan cyclisierte größtenteils zum Pyrazol. Der Einbau von Deuterium in die Allyläther aus den Zersetzungen des unmarkierten

Allylnitrosoharnstoffs fiel gleichzeitig von ca. 25% auf nahezu 0% ab. Jedoch zeigten die entstandenen Äther den gleichen Umlagerungsanteil. Unterschiede in der Basenkonzentration wirkten sich auf das Ausmaß der Allylumlagerung nur geringfügig aus.

3. Die Spaltung des N-(2-d₁-Cyclopropyl-)N-nitrosoharnstoffs mit schwachen Basen in Methanol ergab über das Cyclopropyldiazonium-Ion das Cyclopropylkation. Dieses wurde in Abhängigkeit von der Basenkonzentration teilweise zum Cyclopropylmethyläther substituiert. Zum anderen Teil isomerisierte das Cyclopropylkation zum freien Allylkation, das sich zum Allylmethyläther stabilisierte. Der sekundäre Deuterium-Isotopie-Effekt der Substitution am Allylkation-d₁ wurde zu $k_H/k_D=0,93$ bzw. $k_H/k_D=0,96$ bestimmt.

V Experimenteller Teil

1. Vorbemerkungen

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Infracord aufgenommen; Feststoffe als Anreibung in Nujol, Flüssigkeiten als Film.

NMR- und Massenspektren sowie Gaschromatographie siehe unten.

2. Ausgangssubstanzen

2.1. Darstellung von N-Allyl-N-nitrosoharnstoff¹⁰⁶⁾¹¹⁴⁾

1,5 Mol Allylamin (86g $\hat{=}$ 113 ml) werden mit Wasser auf die Hälfte verdünnt und langsam mit 200 ml 4,5m H_2SO_4 (40 ml konz. H_2SO_4 + 160 ml H_2O) versetzt. Diese Lösung gibt man zu 600 ml warmem Wasser, man fügt 1,85 Mol (150g) KOCN hinzu und kocht eine viertel Stunde am Rückfluß. Die heiße Lösung des Allylharnstoffs wird filtriert und zu einer Lösung von 1,5 Mol (103g) $NaNO_2$ in 250 ml Wasser gegeben. Dann kühlt man auf $-5^{\circ}C$ ab. In ein 3-l-Becherglas gibt man 100g (55 ml) konz. Schwefelsäure und 600g gewürfeltes Eis. Bei guter Kühlung und kräftigem Rühren tropft man die kalte $NaNO_2$ /Harnstoff-Lösung zur Schwefelsäure. Die Temperatur darf nicht über $0^{\circ}C$ ansteigen. Nach beendeter Zugabe wird der schaumige Nitrosoharnstoff sofort abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen, danach im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Dann wird in Äther aufgenommen und von nicht gelösten Salzen abfiltriert. Abziehen des Äthers führt zu einem recht reinen Produkt.

Ausbeute: 73g $\hat{=}$ 38% bezogen auf Allylamin

Fp: 80,5-81,5°C

Lit.Fp.: 79,2°C

IR-Banden: 3400, 3350, 3290, 2970, 2860, 2670, 2310, 1740,
1650, 1605, 1470, 1370, 1320, 1200, 1125, 1080,
990, 940, 905, 855, 830, 775, 765, 695(cm^{-1})

2.2.Darstellung von Essigsäure-1-d¹¹⁵⁾

a) Reinigung von Acetanhydrid¹¹⁶⁾

Käufliches Acetanhydrid wurde fraktioniert destilliert. Die Fraktion vom Kp.137,5-138,5°C wurde anschließend noch zweimal über vorher geglühtem Natriumacetat destilliert. Aus 600 ml rohem Acetanhydrid erhielt ich 275 ml reines Produkt vom Kp.138,0-138,5°C.

b) Umsetzung von Acetanhydrid mit schwerem Wasser

In einem 250ml-Dreihalskolben, der mit Tropftrichter und Dimrothkühler mit Trockenrohr versehen war, wurde 1 Mol $\hat{=}$ 102,09g Acetanhydrid vorgelegt. In den Tropftrichter wurde 1 Mol $\hat{=}$ 20,03g D₂O eingewogen. Man tropfte einen Teil des Wassers zu und heizte anschließend auf 120°C Badtemperatur auf. Die anfangs zweiphasige Lösung wurde homogen und begann heftig zu sieden. Nun wurde alles D₂O langsam zugetropft. Man hielt die Badtemperatur noch eine Stunde auf 125-135°C und kühlte anschließend langsam ab.

Das IR-Spektrum der so hergestellten Deuteroessigsäure in CCl₄ war mit dem in der Literatur referierten¹¹⁷⁾ identisch.

2.3. Darstellung von N-(trans- β -d₁-Allyl-)N-nitrosoharnstoff

2.3.1. Propargylharnstoff aus Propargylaminhydrochlorid¹¹⁸⁾

22,6g (248 mmol) Propargylaminhydrochlorid wurden in 100ml Wasser gelöst. Hinzu fügte man eine Lösung von 40,5 (0,5 mol) KOCN in 100 ml Wasser. Man erhitzte ca. 2 Stunden auf 80-90°C und kochte anschließend kurz auf. Nach dem Abkühlen wurde das Wasser bei 50°C am Rotationsverdampfer bis zur Trockne abgezogen. Der Rückstand wurde im Vakuum über P₂O₅ getrocknet. Man pulverisierte den festen Substanzkuchen und extrahierte 3 Std. kontinuierlich mit 200 ml Essigester. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Trocknen im Vakuum-Exsiccator erhielt man 24,4 g Rohprodukt, das noch eine gelbbraune Farbe aufwies. Das Rohprodukt wurde aus wenig Wasser umkristallisiert und erneut über P₂O₅ getrocknet.

Ausbeute: 16,35g $\hat{=}$ 67,5% d.Th.

Fp.: 126-28°C

Lit.Fp.: 128-9°C

IR-Banden: 3440, 3370, 3290, 2940, 2870, 1670, 1615, 1570,
1460, 1420, 1375, 1340, 1280, 1145, 1120, 930,
875, 780, 695, 670 (cm⁻¹)

2.3.2. Reduktion von β -d-Propargylharnstoff mit Chrom-III-sulfat¹¹⁹⁾

a) Chrom-III-sulfat-Lösung zur Reduktion¹²⁰⁾

In einem 2-l-Dreihalskolben mit verschließbaren Gaszu- und ableitungen wurden unter Rühren (Magnetrührer) 250g hydratisiertes Chrom-III-sulfat in 1,6 l Wasser gelöst. Über die Lösung führte ein Stickstoffstrom. Nachdem alle Luft aus dem Kolben verdrängt worden war, fügte man 65g Zinkstaub hinzu

und rührte über Nacht. Nach dem Absitzen des überschüssigen Zinkstaubs und anderer ungelöster Produkte erhielt man eine tiefblaue, klare Lösung, die ungefähr 0,7-0,75 n an Chrom-II-Ionen war und einen pH-Wert von ca. 3,5 aufwies. Die so bereitete Lösung ist unter Sauerstoff-Ausschluß stabil. Sie diente für alle späteren Reduktionsversuche mit Chrom-II-sulfat.

b) Wasserstoff-Deuterium-Austausch und Reduktion

13,0g (132,5 mMol) Propargylharnstoff wurden in 30 ml D_2O in der Siedehitze gelöst. Dann zog man das schwere Wasser im Vakuum bis zur Trockne ab und löste den Rückstand erneut in der Wärme in 40 ml frischem D_2O . Diese Lösung von α -d-Propargylharnstoff in schwerem Wasser tropfte ich unter Rühren zu 600 ml tiefblauer Chrom-II-Lösung, die vorher unter Ausschluß von Sauerstoff in einen Stickstoff-gespülten 1-l-Drehhalskolben gedrückt worden war. Bei der Zugabe der Acetylenverbindung erfolgte sofort ein Farbumschlag nach grün. Nach dem Zutropfen wurde noch 15 Std. unter Stickstoff gerührt. Dann versetzte man die tiefgrüne Lösung bis zur Sättigung mit Ammoniumsulfat und zog das Wasser bei $50^\circ C$ am Rotationsverdampfer bis zur Trockne ab. Der Rückstand wurde 1,5 Tage über P_2O_5 im Vakuum getrocknet, dabei erneuerte ich das Trockenmittel mehrfach und pulverisierte die Substanz sorgfältig. Die so vorbereitete Substanz wurde 24 Std. mit 200 ml Essigester kontinuierlich extrahiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen über P_2O_5 erhielt man helle Plättchen des α -d₁-Allylharnstoffs

Ausbeute: 10,3g $\hat{=}$ 77% d.Th.

Fp.: $68-74^\circ C$

Eine 300mg-Probe wurde zweimal aus Essigester umkristallisiert.

Fp.: $82-83^\circ C$

Beilstein Fp.: $85^\circ C$

IR-Banden: 3440, 3310, 3200, 3100, 2920, 2860, 2430, 2260,
1650, 1585, 1545, 1430, 1370, 1330, 1280, 1240,
1145, 1110, 970, 830 (cm^{-1})

Aus dem NMR-Spektrum in D_2O ergab sich ein Deuterierungsgrad von 89%, es entstand der trans- σ - d_1 -Allylharnstoff mit $J_{\alpha,\gamma} = 1,5 \text{ Hz}$, $J_{\alpha,\beta} = 4,5 \text{ Hz}$, $J_{\beta,\gamma} \approx 18 \text{ Hz}$.
(Abbildung 1)

2.3.3. Nitrosierung von trans- σ - d_1 -Allylharnstoff

10,0g (99,3 mmol) trans- σ - d_1 -Allylharnstoff von 2.3.2. wurden mit 10,0g (145 mmol) NaNO_2 in 60 ml Wasser gelöst und im Eis/Kochsalzbad auf -10°C gekühlt. Diese Lösung wurde unter Rühren langsam zu einer Mischung von 42g Eiskwürfeln und 7g konz. Schwefelsäure, die ebenfalls mit einem Eis/Kochsalzbad gekühlt wurde, getropft. Die Temperatur der Reaktionslösung überschritt niemals 0°C . Nach beendeter Zugabe wurde der schaumige Nitrosoharnstoff noch einige Minuten gerührt. Dann saugte man ab und wusch mit wenig Eiswasser. Das Rohprodukt wurde im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 getrocknet. Umfällung aus Methanol und erneutes Trocknen ergab genügend reinen N-(trans- σ - d_1 -Allyl)-N-nitrosoharnstoff.

Ausbeute: 6,7g $\hat{=}$ 52% d.Th.

Fp.: $74-77^\circ\text{C}$

Lit.Fp.: 79°C
(nicht deuteriert)

IR-Banden: 3400, 3220, 3150, 2920, 2870, 2280, 1740, 1610,
1460, 1420, 1370, 1330, 1305, 1200, 1140, 1120,
1075, 1030, 980, 920, 905, 835, 830, 795,
775, 690 (cm^{-1})

2.4. Darstellung von N-(2-d₁-Cyclopropyl-)N-nitrosoharnstoff

Zur Darstellung eines in 2-Stellung einfach oder doppelt deuterierten Cyclopropylnitrosoharnstoffs wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Zunächst seien Versuche geschildert, die von 2-Bromcyclopropancarbonsäureester und von 2,2-Dibromcyclopropancarbonsäure und ihrem Ester ausgingen. Diese Wege führten zu keinem befriedigenden Resultat. Anschließend wird der erfolgreiche Weg ausgehend vom Allylchlorid über 1-Chlor-2-d₁-3-brompropan, das markierte α -Chlorbutyronitril und dessen Ringschluß und Verseifung zur Cyclopropylverbindung dargestellt.

2.4.1. Versuche über 2-Bromcyclopropancarbonsäureäthylester

Der 2-Bromcyclopropancarbonsäureäthylester ist durch Hunsdiecker-Abbau des Halbesters der trans-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure zugänglich. Reduktion des Broms in einem deuterierten Lösungsmittel sollte zu einem deuterierten Cyclopropancarbonsäureester führen, der ein geeignetes Ausgangsmaterial für den gewünschten Nitrosoharnstoff darstellt.

2.4.1.1. Darstellung von 2-Bromcyclopropansäureäthylester

2-Bromcyclopropancarbonsäureäthylester wurde von Wiberg¹²¹⁾ aus dem Halbester der trans-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure durch Hunsdiecker-Abbau über das Silbersalz in Ausbeuten von 0-40% erhalten. Ich wandte einen modifizierten Abbau¹²²⁾¹²³⁾ des gleichen Ausgangsmaterials in Gegenwart von HgO an.

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Intensivkühler, Tropftrichter, Gasableitung, Waschflasche (H₂SO₄), Heizung und Magnetührer wurden 5,0g (31,7 mMol) trans-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-monoäthylester und 6,85g (31,7 mMol) rotes HgO in 50 ml CCl₄ (über P₂O₅ getrocknet und destilliert) unter Rühren auf 65-70°C erwärmt. In 40 Minuten tropfte man 5,1g (31,7 mMol) Brom in 20 ml CCl₄ zu. Es trat eine zügige Gas-

entwicklung ein. Anschließend wurde eine Std. refluxiert, dann abgekühlt und vom HgO filtriert. Das Filtrat wurde mit 5%iger Natronlauge und Wasser gewaschen, anschließend über MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels destillierte man im Vakuum das cis-trans-Isomerengemisch (ca.20:80,NMR).

Ausbeute: 3,42g $\hat{=}$ 56% d.Th.

Kp.: 78-82°C/14-16 mm

Lit.¹²¹⁾ Kp.: 76-81°C/18 mm

$$n_D^{25} = 1,4660$$

IR-Banden: 3050, 2980, 1740, 1460, 1400, 1380, 1350, 1325,
1292, 1270, 1250, 1210, 1180, 1100, 1040, 1015,
955, 910, 885, 860, 840, 790, 765 (cm^{-1})

NMR-Spektrum: Abbildung 2

2.4.1.2.Reduktionsversuche mit Zink in Eisessig

In einer Reihe von Versuchen wurde jeweils 1,0g (5,18 mmol) 2-Bromcyclopropancarbonsäureäthylester in 20 ml Eisessig bei portionsweiser Zugabe von 3,5g (53,8 mmol) Zink-Staub unter Rühren erwärmt:a) 24 Std., 55-60°C; b) 53 Std., 100°C; c) 23 Std.refluxiert. Im Falle c) wurde an Stelle des normalen Zink-Staubs "aktiviertes Zink"¹²⁴⁾ verwendet. Aufgearbeitet wurde unter Zugabe von 80 ml Wasser, Ausschütteln mit einmal 20 ml und zweimal je 10 ml Äther, Waschen der vereinigten Ätherphase mit zweimal je 10 ml gesättigter Na_2CO_3 -Lösung und 10 ml Wasser; anschließend wurde über Na_2SO_4 getrocknet. In allen Fällen lag das Ausgangsprodukt bis auf Aufarbeitungsverluste unverändert vor. Lediglich im Falle c) konnte gaschromatographisch (Bedingungen siehe Kapitel: Gaschromatographie) ca.2% des Cyclopropancarbonsäureäthylesters gefunden werden. Blindversuche hatten vorher gezeigt, daß dieser Ester bei den angegebenen Reaktionsbedingungen nicht verseift wird.

Nach diesen Ergebnissen wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.

2.4.2. Versuche über 2,2-Dibromcyclopropan-carbonsäure

Nachdem die Reduktionsversuche des Monobromcyclopropan-carbonsäureesters keinen Erfolg gebracht hatten, ging ich von der Erwartung aus, daß sich die Dibromverbindung leichter reduzieren lassen sollte. Auf diesem Weg sollte die dideuterierte Cyclopropan-carbonsäure oder ihr Ester zugänglich sein. Das Ausgangsprodukt, 2,2-Dibromcyclopropan-carbonsäure, wurde durch Addition von Dibromcarben an Butadien und anschließende Ozonolyse des gebildeten 2,2-Dibrom-vinylcyclopropans erhalten.

Abbildung 1

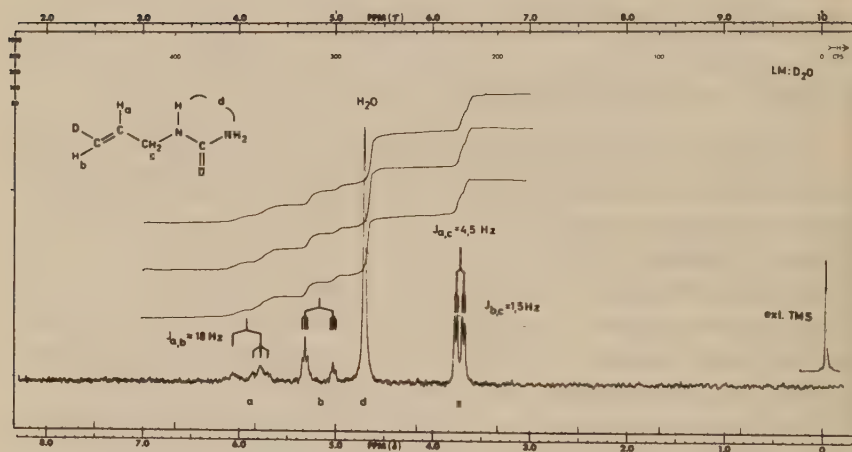
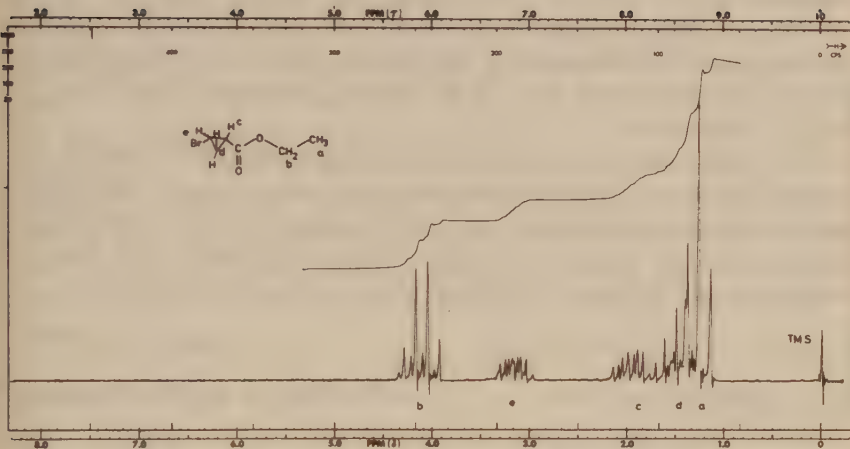


Abbildung 2



2.4.2.1. Darstellung von 2,2-Dibrom-vinylcyclopropan¹²⁵⁾¹²⁶⁾

In einem 1-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Trockenrohr wurden 30g (0,75 Mol) Kalium unter Erwärmen in 600 ml wasserfreiem t-Butanol gelöst. Man destillierte das Lösungsmittel ab und trocknete den festen Rückstand 1,5 Std. bei 95-100°C/3-4 mm. Anschließend wurde das Kalium-t-butylat mit einem Spatel zerkleinert.

Der Dreihalskolben wurde nun mit einem Wasser-gekühlten Tropftrichter, Thermometer, Trockeneiskühler und Trockenrohr versehen. Ein CO₂/Methanol gefüllter Dewar diente zur Kühlung des Reaktionskolbens. Auf das Kalium-t-butylat wurden 250g (4,6 Mol) flüssiges Butadien gegeben. Unter Rühren tropfte man zu dieser Mischung in 2,75 Std. 187g (0,74 Mol) Bromoform. Es muß bei der exothermen Reaktion genau darauf geachtet werden, daß die Temperatur im Reaktionsgefäß auf -20 bis -12°C gehalten wird. Auch zu starke Kühlung ist unbedingt zu vermeiden, da die Reaktion sonst einfriert. Nach beendeter Zugabe des Bromoforms wird noch eine Std. nachgerührt. Anschließend gibt man unter langsamen Erwärmen 200 ml Pentan, dann 100 ml

Wasser zu. Dann läßt man die Temperatur von -5°C auf Zimmertemperatur ansteigen. (2 Std.). Überschüssiges Butadien verdampft während dieser Zeit. Alle Salze haben sich gelöst. Man trennt die Pentan-Phase ab und schüttelt die wässrige Phase nochmals mit 100 ml, dann 50 ml Pentan aus. Die vereinigten Pentan-Auszüge werden mit 50 ml Wasser gewaschen, dann über Na_2SO_4 getrocknet.

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels destilliert man im Vakuum über eine 25 cm-Vigreux-Kolonne. Das Produkt ist luftempfindlich und enthält noch 5% nicht umgesetztes Bromoform. Letzteres stört bei der folgenden Ozonolyse nicht. Die Ausbeute ist auf reines 2,2-Dibrom-vinylcyclopropan bezogen.

Ausbeute: 110g $\hat{=}$ 69,6% d.Th.

Lit.: 64% d.Th.

Kp.: $72-75^{\circ}\text{C}/25 \text{ mm}$

Kp.: $69,5-70^{\circ}\text{C}/26 \text{ mm}$

IR-Banden: 3100, 2995, 1840, 1640, 1430, 1290, 1220, 1220,
1190, 1140, 1100, 1040, 1010, 985, 910, 865,
715 (cm^{-1})

2.4.2.2. Darstellung von 2,2-Dibromcyclopropancarbonsäure¹²⁶⁾

56,7g (251 mmol) 2,2-Dibrom-vinylcyclopropan wurden in 150 ml Pentan gelöst. Die Lösung wurde mit CO_2 /Methanol gekühlt. Man leitete einen Sauerstoffstrom über einen Trockenturm mit Silicagel und ein Molekularsieb durch einen Ozonisator. Das Ozon-Sauerstoff-Gemisch (ca. 6g Ozon pro Std.) perlte 4 Std. durch die Reaktionslösung. Mitgerissenes Pentan wurde ersetzt (70 ml). Dem Ozonolysegefäß war eine Waschflasche mit 5%iger KJ-Lösung nachgeschaltet. Starke Jodausscheidung zeigte die Beendigung der Ozonolyse an.

Das Ozonid schied sich am Boden vom Pentan ölig ab. Zum Ozonid und Pentan gab man 140 ml 2 N H_2SO_4 und 70 ml Perhydrol und ließ über Nacht stehen. Am anderen Tage wurde das Pentan abgezogen und die saure, wässrige Oxidationslösung zur vollständigen Zerstörung des Ozonids eine Std. refluxiert.

Nach dem Abkühlen schied sich die gesuchte Säure teilweise als braunes Öl am Boden ab. Es wurde viermal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt, dann schüttelte man die Ätherphase viermal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung aus; dieser Auszug wurde mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 1-2 angesäuert. Wiederum schied sich die organische Säure ab. Die letzte wässrige Lösung wurde sechsmal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt. Diese Ätherphase trocknete man über Na_2SO_4 , dekantierte nach dem Trocknen vom Salz und zog das Lösungsmittel ab. Die 2,2-Dibrom-cyclopropan-carbonsäure fiel kristallin und genügend rein an. Sie wurde im Vakuum über Silicagel getrocknet. Fp. $87-93^\circ\text{C}$. Eine 300 mg Probe wurde aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: $29,8\text{g} \hat{=} 48,8\%$ d.Th.

Lit.: $47,7\%$ d.Th.

Fp.: $94-95^\circ\text{C}$

Fp.: $94-95^\circ\text{C}$

IR-Banden: 3200-2500, 2940, 1710, 1450, 1440, 1400, 1370,
1340, 1290, 1240, 1200, 1100, 1070, 975, 945,
915, 875, 805, 770 (cm^{-1})

2.4.2.3. Darstellung von 2,2-Dibrom-cyclopropan-carbonsäure-äthylester

2,2-Dibrom-cyclopropan-carbonsäure wurde azeotrop¹²⁷⁾ mit Äthanol verestert. 11,0g (45 mmol) 2,2-Dibrom-cyclopropan-carbonsäure wurden mit 20 ml Äthanol und 95 ml Chloroform in Gegenwart von 250 mg p-Toluolsulfonsäure 7 Std. am Wasserabscheider refluxiert. Nach dem Abkühlen wusch ich mit NaHCO_3 -Lösung, dann mit Wasser. Nach dem Abziehen des Chloroforms wurde der Rückstand über eine kurze Vigreux-Kolonnen im Vakuum destilliert. Der gaschromatographisch bestimmte Reinheitsgrad des Esters war größer 96% (Bedingungen siehe Kapitel: Gaschromatographie).

Ausbeute: 7,2g $\hat{=}$ 59% d.Th.

Kp.: 81-82°C/4 mm

IR-Banden: 3120, 3010, 1750, 1480, 1460, 1430, 1390, 1360,
1270, 1230, 1190, 1115, 1070, 1035, 975, 955,
890, 860, 815, 780, 760 (cm^{-1})

NMR-Spektrum: Abbildung 3

2.4.2.4.Reduktionsversuch des Esters mit Zink in Eisessig

1,4g (5,15 mMol) 2,2-Dibrom-cyclopropan-carbonsäureäthylester wurden 23 Std. in 10 ml Eisessig refluxiert. Während der ersten Stunden wurde portionsweise 3,5g (51,8 mMol) aktiviertes Zink¹²⁴⁾ zugegeben. Nach dem Abkühlen versetzte ich mit 50 ml Wasser. Ausgefallene Salze gingen in Lösung. Ich schüttelte mit dreimal je 10 ml Äther aus, wusch die Ätherextrakte zweimal mit je 10 ml gesättigter Na_2CO_3 -Lösung und dann mit 10 ml Wasser. Die Ätherauszüge wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Die gaschromatographische Analyse dieser Lösung ergab nur 6% des gewünschten Cyclopropan-carbonsäureesters neben 19% 2-Brom-cyclopropan-carbonsäureäthylester. Nach diesem Ergebnis wurden keine weiteren Reduktionsversuche mit Zink in Eisessig durchgeführt.

2.4.2.5.Reduktion des Esters mit Chrom-II-sulfat in Wasser

Die Reduktion von Alkylhalogeniden mit wässrigen Chrom-II-salz-Lösungen ist seit wenigen Jahren bekannt¹²⁰⁾¹²⁸⁾¹²⁹⁾ und ergibt teilweise gute Ausbeuten. Aus diesem Grunde versuchte ich diese Methode auch auf 2,2-Dibrom-cyclopropan-carbonsäureäthylester anzuwenden.

In einem 100-ml-Dreihalskolben, der mit Stickstoff gespült wurde, legte ich 40-50 ml der unter V.2.3.2. beschriebenen Chrom-II-sulfat-Lösung vor. Zu dieser Lösung tropfte ich unter Rühren 1,4g (5,15 mMol) 2,2-Dibrom-cyclopropan-carbonsäureäthylester in 4 ml Tetrahydrofuran. Es trat eine

langsame Verfärbung nach grün ein. Nach 5 Std. fügte ich zwei Spatelspitzen Zink-Staub zur Regeneration von Chrom-II zu. Insgesamt wurde 29 Std. bei Zimmertemperatur unter Stickstoff gerührt. Man sättigte mit Ammonium-sulfat und schüttelte dreimal mit je 10 ml Äther aus. Die Ätherphase wurde über Na_2SO_4 getrocknet.

Die gaschromatographische Analyse dieser Lösung ergab 48,2% d.Th. Cyclopropan-carbonsäure-äthylester und 14,2% 2-Brom-cyclopropan-carbonsäure-äthylester.

2.4.2.6.Reduktion von 2,2-Dibrom-cyclopropan-carbonsäure mit Chrom-II-sulfat

Da die Reduktionsgeschwindigkeit von Alkylhalogeniden mit Chrom-II-salzen mit der Acidität der Reaktionslösung steigt¹²⁹⁾, und da diese Methode beim 2,2-Dibrom-cyclopropan-carbonsäure-äthylester tragbare Ausbeuten ergab, versuchte ich auch die zugehörige Säure auf diese Weise zu enthalogenieren.

In einem 100-ml-Dreihalskolben, der mit Stickstoff gespült wurde, wurden 75 ml der unter V.2.3.2. beschriebenen Chrom-II-sulfat-Lösung vorgelegt. Zu dieser Lösung tropfte man langsam unter Rühren 3,0g (12,3 mMol) 2,2-Dibrom-cyclopropan-carbonsäure in 10 ml Tetrahydrofuran. Die Reaktionslösung wies einen pH-Wert von 2,5-3 auf. Nach 24 Std. fügte ich 4g Zink-Staub zur Regeneration von Chrom-II zu. Insgesamt wurde 42 Std. unter Stickstoff bei Zimmertemperatur gerührt.-Eine Reagenzglasprobe der Reaktionslösung zeigte wieder die blaue Farbe der Chrom-II-Lösung und auf Zugabe von wenig H_2O_2 den Farbumschlag nach grün.-Das Tetrahydrofuran wurde anschließend von der wässrigen Reaktionslösung abgezogen. Man säuerte mit halbkonzentrierter Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 0-1 an und verdünnte die Lösung aus apparativen Gründen auf ungefähr 900 ml Lösung. Danach wurde diese Lösung mit 400 ml Äther 30 Std. kontinuierlich extrahiert. Der Ätherextrakt wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Danach zog ich die Hauptmenge des Lösungsmittels ab. Die gaschromatographische Analyse ergab 29,8% Cyclopropan-carbonsäure.

Da unter optimalen Bedingungen keine größere Ausbeute zu erzielen war, wären beträchtliche Volumina schweren Wassers erforderlich gewesen, um die deuterierte Cyclopropancarbonsäure in ausreichender Menge zu erhalten. Aus diesem Grunde wurden keine weiteren Reduktionsversuche mit einem bromierten Cyclopropanderivat unternommen.

2.4.3. Darstellung von 1-Chlor-2-d₁-3-brompropan (analog¹³⁰)

Apparatur: Von einer Bombe strömte Sauerstoff über einen Trockenturm und eine Waschflasche durch einen 100-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter. Aus diesem Kolben führte der Gasstrom durch eine weitere Waschflasche in einen zweiten 100-ml-Dreihalskolben, der vor der Gasableitung in den Abzug einen Rückflußkühler trug. In beiden Kolben konnte magnetisch gerührt werden. Die ganze Apparatur wurde mit einer Tageslichtlampe (Osram Ultra Vitalux GUR 220V/300W) belichtet.

Umsetzung: Nachdem eine Std. Sauerstoff durch die Apparatur geströmt war, wurde der erste Kolben mit 87g (0,35 Mol) PBr₃, der zweite Kolben mit 76,5g (1 Mol) Allylchlorid und 1 ml D₂O beschickt. Unter Rühren tropfte man langsam 25g (1,25 Mol) D₂O zum PBr₃. Ein kräftiger Bromwasserstoff-Strom perlte durch das mit schwerem Wasser gesättigte Allylchlorid, dessen Temperatur durch ein Wasserbad auf 20-30°C gehalten wurde. Die Temperatur des Bromwasserstoff-Entwicklungskolbens wurde langsam auf 50°C gesteigert. Die Reaktionsdauer unter Belichtung betrug 5 Std.. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser, verdünnter Na₂CO₃-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Man nahm in Äther auf und trocknete über CaCl₂. Nach Filtration vom Trockenmittel und Abziehen des Lösungsmittels wurde fraktioniert. destilliert. Das entstandene 1-Chlor-2-d₁-3-brompropan enthielt gaschromatographisch nur 5,4% des 2-Bromisomeren.

Ausbeute: 85,85g $\hat{=}$ 54,5% d.Th.

Lit.: 95-100% d.Th.

Kp.: 65-67°C/59 mm

Kp.: 68-70°C/62 mm

n_D²⁵ = 1,4830

n_D²⁶ = 1,4875

Aus dem NMR-Spektrum (Abbildung 4) ergibt sich ein Deuterierungsgrad von ca. 90%. (Abbildung 5: 1-Chlor-3-brompropan)

Abbildung 3

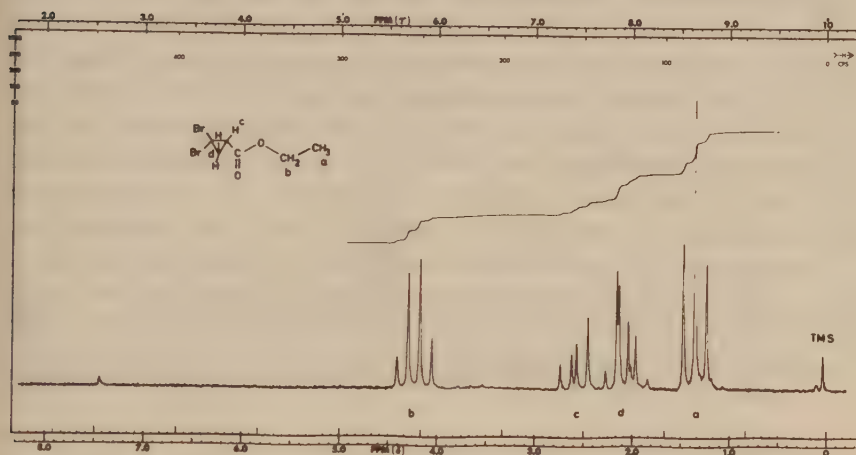


Abbildung 4

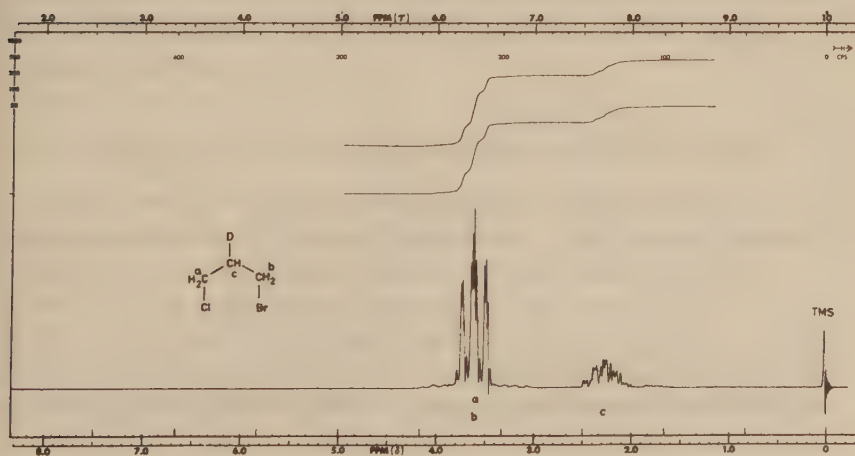


Abbildung 5

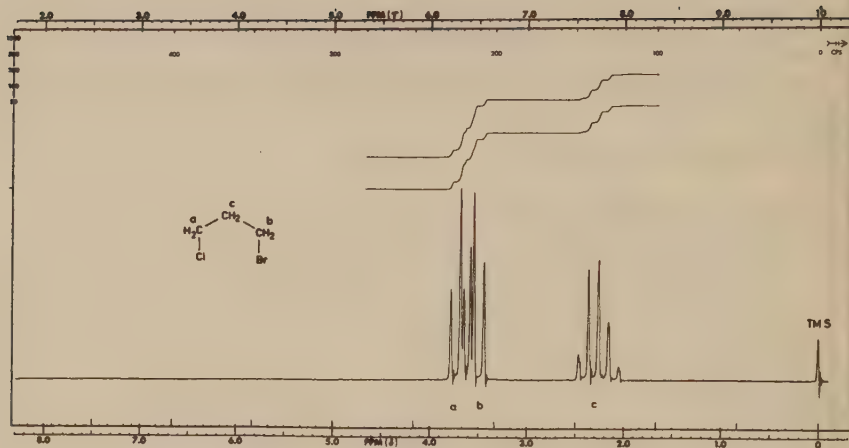
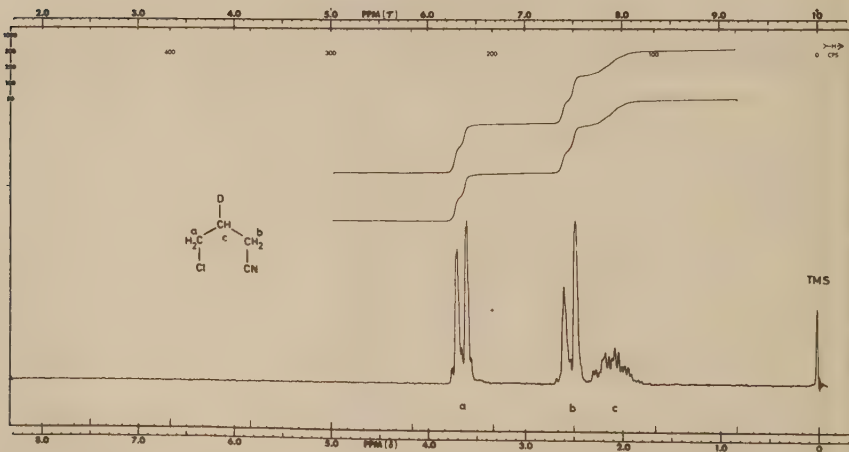


Abbildung 6



2.4.4. Darstellung von β - d_1 - α -Chlor-butyronitril (analog¹³¹⁾)

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und KPG-Rührer wurden 42,5g (0,645 Mol) KCN unter Erwärmen in 54 ml Wasser gelöst. Man fügte 188 ml 96%igen Alkohol zu, dann tropfte man 85g (0,535 Mol) 1-Chlor-2- d_1 -3-brompropan zü-
gig zu. Nach Beendigung der Zugabe wurde 1,5 Std. refluxiert. KBr schied sich am Boden des Kolbens ab. Man verdünnte nach dem Abkühlen mit 240 ml Wasser. Alle Salze lösten sich. Die sich am Boden abtrennende braune Phase wurde in 50 ml Chloroform aufgenommen; danach schüttelte man nochmals mit 50 ml Chloroform aus. Die organischen Extrakte wurden mit 75 ml $CaCl_2$ -Lösung, dann mit 75 ml Wasser gewaschen und anschließend über $CaCl_2$ getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Das erhaltene β - d_1 - α -Chlor-butyronitril war gaschromatographisch rein.

Ausbeute: 35,8g $\hat{=}$ 64% d.Th.

Lit.: 40-47% d.Th.

Kp.: 86-88°C/22 mm

Kp.: 93-96°C/26 mm

IR-Banden: 2950, 2880, 2270, 2160, 1460, 1425, 1330, 1315, 1290,
1270, 975, 895, 865, 840, 800, 725, 715 (cm^{-1})

Aus dem NMR-Spektrum (Abbildung 6) ergibt sich ein Deuterierungsgrad von ca. 90%.

2.4.5. Darstellung von 2- d_1 -Cyclopropan-carbonsäure (analog¹³²⁾)

In einem 1-l-Dreihalskolben, der mit einem KPG-Rührer, Claisen-Aufsatz NS 29, Tropftrichter und zwei großen Dimroth-Kühlern mit Trockenrohren ausgerüstet war, wurden 50,5g (1,26 Mol) gut gepulvertes Natriumhydroxyd und 35,0g (0,335 Mol) β - d_1 - α -Chlor-butyronitril unter Rühren auf 105°C erhitzt. Nach einer viertel bis halben Stunde sprang die Reaktion an, nach einer weiteren halben Stunde war keine Flüssig-

keit mehr vorhanden. Nach weiteren 30 Minuten begann man mit der portionsweisen Zugabe von Wasser, erst 5-7 ml, dann 10-15 ml, insgesamt in 1,5 Std. 168 ml. Nachdem die Temperatur noch eine gute Stunde auf 95-100°C gehalten worden war, wurde abgekühlt und mit einem Gemisch von 70g Schwefelsäure und 120g Eiskwürfeln vorsichtig neutralisiert, dann mit H_2SO_4 /Eis auf ca. 900 ml Lösung aufgefüllt. Die stark saure Lösung extrahierte man darauf 12,5 Std. kontinuierlich mit 400 ml Äther. Nach dem Abziehen des Äthers destillierte man im Vakuum. Die erhaltene 2-d₁-Cyclopropancarbonsäure war gaschromatographisch rein.

Ausbeute: 26,45g $\hat{=}$ 92% d.Th.

Lit.: 74-79% d.Th.

Kp.: 92,5-94°C/25 mm

Kp.: 94-95°C/26 mm

IR-Banden: 3400-2400, 3000, 2950, 2670, 2570, 2120, 1700, 1460, 1440, 1350, 1305, 1290, 1240, 1095, 1070, 1040, 950, 930, 905, 860, 825, 760, 720 (cm^{-1})

Aus dem NMR-Spektrum (Abbildung 7) ergibt sich ein Deuterierungsgrad von 100%.

2.4.6. Darstellung von 2-d₁-Cyclopropylharnstoff (analog¹³³)

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Innenthermometer wurden unter Rühren 13,0g (149,5 mMol) 2-d₁-Cyclopropancarbonsäure in 20 ml Wasser und 20 ml Aceton gelöst. Hierzu fügte man bei 0°C 17,2g (170 mMol) Triäthylamin in 200 ml Aceton. Dann wurde mit Eis/Kochsalz auf -5°C abgekühlt und langsam 20,1g (185 mMol) Chlorameisensäureester in 75 ml Aceton zugetropft. Die Temperatur der Reaktionslösung überstieg nie -3°C. Bei gleicher Temperatur wurde 45 Minuten nachgerührt. Triäthylamin-hydrochlorid fiel aus. Danach tropfte man 14,65g (225 mMol) Natriumazid in 50 ml Wasser zu und rührt eine Stunde bei gleicher Temperatur nach. Dann wurde die Reaktionslösung auf 400 ml Eiswasser gegeben, alle Salze lösten

Abbildung 7

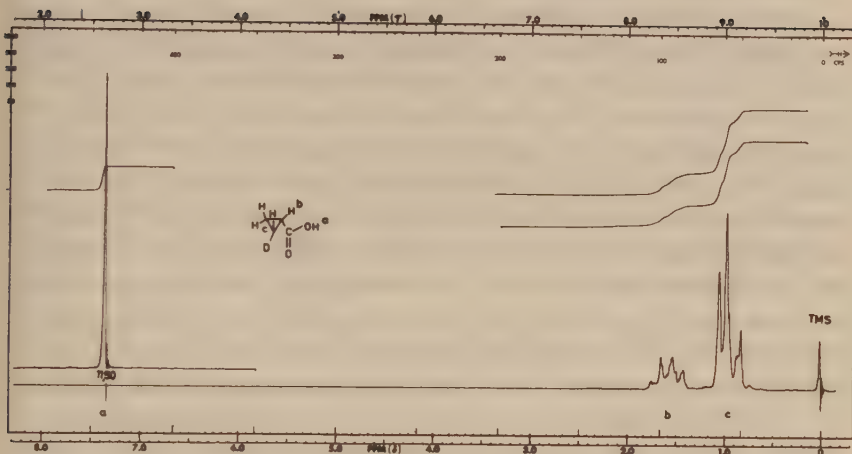
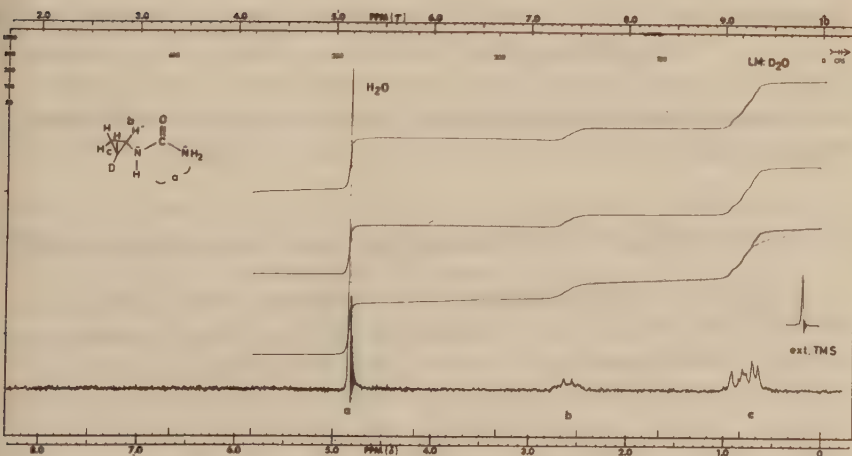


Abbildung 8



sich. Man schüttelte fünfmal mit je 100 ml Toluol aus und trocknete die organische Phase über reichlich MgSO_4 .

Die trockene Lösung des Säureazids in Toluol wurde langsam in einen auf 110°C erwärmten 1-l-Dreihalskolben getropft, der mit einem Tropftrichter, KPG-Rührer, Rückflußkühler und Azotometer versehen war. Es trat sofort Gasentwicklung auf, die volumetrisch verfolgt wurde. Nach vollendeter Zugabe der Toluol-Lösung erhitze man noch eine Stunde auf 110°C . Dann wurden ca. 200 ml der Lösung (Aceton und Toluol) bis zu einem Siedepunkt von 92°C abdestilliert und verworfen. Durch die zurückbleibende, anschließend auf 0°C gekühlte Toluol-Lösung des Isocyanats wurde 2 Std. ein kräftiger, über KOH getrockneter Ammoniak-Strom geleitet. Die Viskosität der Lösung nahm stark zu, da der Cyclopropylharnstoff sehr voluminös in verfilzten Nadeln anfiel. Ich ließ über Nacht stehen und saugte das Produkt am anderen Tag scharf ab. Die rein weißen, verfilzten Nadeln des 2-d₁-Cyclopropylharnstoffs wurden im Vakuum über Silicagel getrocknet.

Ausbeute: 8,13g $\hat{=}$ 54,3% d.Th.

Fp.: $124-25^\circ\text{C}$

Lit.¹³⁾ Fp.: 126°C

IR-Banden: 3440, 3320, 2940, 2870, 1665, 1560, 1470, 1370, 1340
1120, 1040, 985, 900, 860, 825, 740, 695 (cm^{-1})

Aus dem NMR-Spektrum (Abbildung 8) ergibt sich ein Deuterierungsgrad von ca. 78%.

2.4.7. Darstellung von N-(2-d₁-Cyclopropyl-)N-nitrosoharnstoff¹³

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Eiswasser-gekühltem Tropftrichter, KPG-Rührer und Trockenrohr wurden 7,8g (77 mMol) 2-d₁-Cyclopropylharnstoff und 16g geglähtes Natriumacetat in 650 ml trockenem Äther vorgelegt. Unter Eiskühlung tropfte ich in 2 Std. unter gutem Rühren 12g (124 mMol) N_2O_4 in 120 ml trockenem Äther zu. Danach rührte man 3 Std. bei Zimmertempera-

tur, filtrierte anschließend vom überschüssigen NaOAc und schüttelte die grünliche Lösung zweimal jeweils eine Minute mit 13g NaHCO_3 und 15 ml H_2O . Vom NaHCO_3 und vom Wasser wurde dekantiert und eine halbe Std. über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel zog man das Lösungsmittel bei 20°C im Vakuum zum größten Teil ab. Der ausgefallene Nitroscharnstoff wurde scharf abgesaugt und mit wenig eis-kaltem Äther gewaschen. Die hellgelben Kristalle wurden im Vakuum-Exsiccator über KOH getrocknet. Fp.: $101-102^\circ\text{C}$ und Zers.. Eine 200 mg Probe wurde aus Essigester umkristallisiert.

Ausbeute: 5,8g $\hat{=}$ 58% d.Th.

Lit.¹³⁾: 62% d.Th.

Fp.: $101-102^\circ\text{C}$ u. Zers.
(aus Essigester)

Fp.: $105-106^\circ\text{C}$

IR-Banden: 3400, 3300, 3200, 2940, 2870, 2280, 1760, 1720,
1610, 1500, 1460, 1400, 1295, 1230, 1220, 1130,
1090, 1070, 1025, 940, 915, 860, 825, 795,
770, 755, 740, 720, 695 (cm^{-1})

2.5. Weitere Ausgangsverbindungen

Bei den Umsetzungen wurden außerdem folgende deuterierte Verbindungen der Firmen Merck AG, Darmstadt, und C. Roth, Karlsruhe, benutzt: D_2O , CH_3OD , D_2SO_4 , $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, LiAlD_4 .

LiCl , LiBr und LiJ waren wasserfreie Präparate (Riedel de Haen, Seelze, und Matheson Coleman & Bell, Norwood, Ohio)

Alle weiteren benutzten Verbindungen waren, soweit sie nicht an anderer Stelle extra aufgeführt werden, in unserem Labor vorhanden.

3. Vergleichs- und Eichsubstanzen

3.1. Darstellung von Essigsäureallylester¹³⁴⁾

Aus Allylalkohol und Acetanhydrid unter Zusatz von wenig Schwefelsäure.

3.2. Darstellung von Trifluoressigsäureallylester¹³⁵⁾

Aus Allylalkohol und Trifluoressigsäure

3.3. Darstellung von Allylmethyläther¹³⁶⁾

Aus Allylbromid und Natriummethylat in Methanol

3.4. Darstellung von Ameisensäureallylester¹²⁷⁾

Aus überschüssigem Allylalkohol und wasserfreier Ameisensäure mit konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator.

3.5. Darstellung von α -d₁-Allylmethyläther

Das Diels-Alder-Addukt von Acrolein und Anthracen wurde mit LiAlH_4 (bzw. LiAlD_4) zum Addukt-Alkohol reduziert. Verätherung mit Diazomethan und Tetrafluorborsäure als Katalysator ergab den zugehörigen Methyläther. Aus diesem wurde der unmarkierte bzw. markierte Allylmethyläther durch Retro-Diels-Alder-Synthese gewonnen.

3.5.1. Darstellung von 9,10-Dihydro-9,10-äthano-11-formylanthracen¹³⁷⁾

300g (1,68 Mol) Anthracen und 91g $\hat{=}$ 108 ml (1,62 Mol) Acrolein mit einer Spatelspitze Hydrochinon in 315 ml Toluol wurden im Autoklaven erst 2,5 Std. auf 165-180°C, dann kurz auf 190°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Toluol ausgespült und die tiefbraune Lösung auf 55°C erwärmt und filtriert. Vom Filtrat zog man das Lösungsmittel weitgehend ab. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgenutscht und dreimal mit Äthanol

von 0°C gewaschen. Man erhielt rein weißes 9,10-Dihydro-9,10-äthano-11-formyl-anthracen.

Ausbeute: 157g $\hat{=}$ 40% d.Th.

Lit.: 79% (fünffacher Ansatz)

Fp.: 95-96°C

Fp.: 95-96°C

IR-Banden: 2900, 2850, 2710, 1735, 1460, 1370, 1170, 1170,
1150, 1125, 1070, 1020, 955, 940, 885, 795,
775, 750, 725 (cm⁻¹)

NMR-Spektrum: Abbildung 9

2,4-Dinitrophenylhydrazon: hellgelb, Fp.: 205-206°C

3.5.2. Darstellung von 9,10-Dihydro-9,10-äthano-11-hydroxy-methylantracen und 13-d₁-Verbindung (analog¹³⁸)

In einem 1-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter, Rückflußkühler mit Trockenrohr wurden 0,54g (14,3 mMol) LiAlH₄ in 540 ml trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt. In 2 Std. tropfte man bei Zimmertemperatur 10,0g (42,7 mMol) 9,10-Dihydro-9,10-äthano-11-formyl-anthracen in 60 ml Tetrahydrofuran zu. Anschließend wurde 15 Std. refluxiert. Beim Erhitzen färbte sich die Reaktionslösung schwarz-grün und wurde beim Abkühlen braun-gelb. Man zersetzte den Aluminium-Komplex mit 10%iger Schwefelsäure. Dann wurde das Tetrahydrofuran bei 30°C abgezogen. Der wässrige Rückstand und die ausgefallenen Produkte wurden viermal mit je 150 ml Äther extrahiert. Die Ätherphase wurde mit Na₂CO₃-Lösung entsäuert, dann über K₂CO₃ getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 10,1g Rohprodukt, Fp.: 107-109°C. Das rohe 9,10-Dihydro-9,10-äthano-11-hydroxymethyl-anthracen wurde aus Äther/Petroläther umkristallisiert.

Ausbeute: 9,1g $\hat{=}$ 90% d.Th.

Lit.: ---

Fp.: 109-110°C

Fp.: 110°C

IR-Banden: 3300-3100, 2900, 2850, 1470, 1370, 1260, 1175, 1145,
1100, 1075, 1030, 960, 935, 880, 795, 775, 750,
725 (cm⁻¹)

NMR-Spektrum: Abbildung 10

Zur Darstellung der in 13-Stellung monodeuterierten Verbindung wurde analog verfahren: 10,0g (42,7 mMol) Aldehyd-Addukt in 60 ml Tetrahydrofuran, 0,6g (14,3 mMol) LiAlD₄ in 430 ml Tetrahydrofuran. Man erhielt 11,0g Rohprodukt, Fp. 107-108°C. Dieses Produkt wurde aus Äther/Petroläther umkristallisiert. Man erhielt 9,10-Dihydro-9,10-äthano-11-hydroxymethyl-13-d₁-anthracen.

Ausbeute: 7,4g $\hat{=}$ 73% d.Th.

Fp.: 107-108°C

IR-Banden: 3500-3200, 2900, 2850, 2140, 1465, 1380, 1175, 1150,
1100, 1075, 1035, 1020, 945, 885, 770, 755, 745,
740, 725, 705 (cm⁻¹)

3.5.3. Darstellung von 9,10-Dihydro-9,10-äthano-11-methoxymethyl-anthracen und 13-d₁-Verbindung (analog¹³⁹⁾¹⁴⁰)

a) Diazomethan: In einem 250 ml Kolben wurden 100 ml Methylenchlorid mit 30 ml 40%iger Kalilauge überschichtet. Unter Eiskühlung und Schütteln wurden spatelweise 6,1g (60 mMol) Methyl-nitrosoharnstoff eingetragen. Nach einer halben Stunde wurde die wässrige Phase von der gelben Methylenchlorid-Lösung dekantiert und letztere über KOH-Plättchen getrocknet. Anschließend wurde die Diazomethan-Lösung mit CO₂/Methanol gekühlt.

b) Verätherung: In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Trockenrohr und Tropftrichter, der über einen PVC-Schlauch mit Klemme mit

dem Reaktionsgefäß verbunden war, löste man unter Rühren 3g (12,7 mmol) 9,10-Dihydro-9,10-äthano-11-hydroxymethyl-anthracen in 40 ml Methylenchlorid. Hierzu fügte man 2,75 ml HBF_4 -Katalysator (10,2 N HBF_4 in Äther/ CH_2Cl_2 =3:1), das entspricht 0,28 mmol HBF_4 oder 2,2 Mol %, bezogen auf den Alkohol. Die unter a) bereitete Diazomethan-Lösung wurde unter Rühren und Eiskühlung zügig zugetropft. Es trat eine starke Stickstoffentwicklung auf. Nach beendeter Zugabe rührte man noch 2 Std. nach, fügte 50 ml CH_2Cl_2 zu und ließ über Nacht stehen. Dann wurde vom Polymethylen filtriert, mit NaHCO_3 -Lösung, anschließend mit Wasser gewaschen, schließlich über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein öliges Produkt, das langsam kristallisierte. Rohausbeute: 3,04g $\hat{=}$ 96% d.Th., Fp. 65°C . Umkristallisieren aus Äther/Petroläther ergab genügend reines 9,10-Dihydro-9,10-äthano-11-methoxymethyl-anthracen.

Ausbeute: 2,4g $\hat{=}$ 77,5% d.Th.

Fp.: $73-75^\circ\text{C}$

300 mg wurden noch zweimal aus Äther umkristallisiert:

Fp.: $78-79^\circ\text{C}$

Analyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}$ (MG 250,32)

ber.: C 86,36% H 7,25%

gef.: C 86,35% H 7,23%

IR-Banden: 2920, 2850, 1470, 1370, 1280, 1260, 1210, 1175, 1145, 1120, 1105, 1090, 1060, 1030, 1010, 970, 925, 885, 850, 800, 775, 755, 745, $725\text{ (cm}^{-1}\text{)}$

NMR-Spektrum: Abbildung 11

Abbildung 9

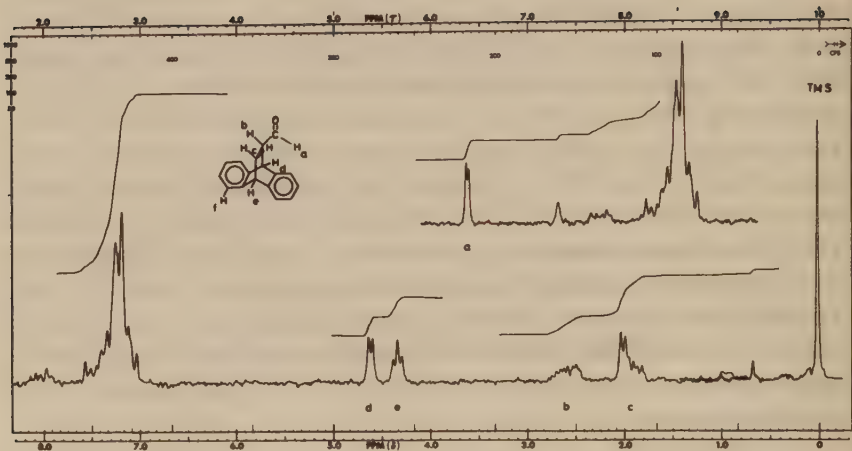


Abbildung 10

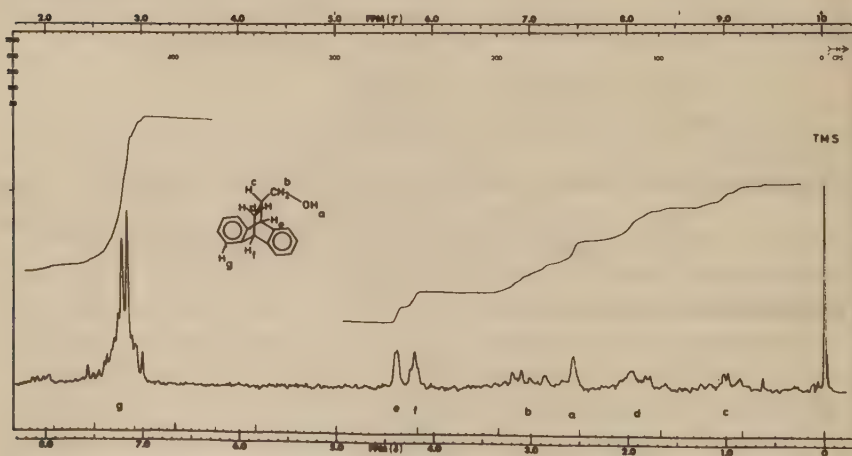
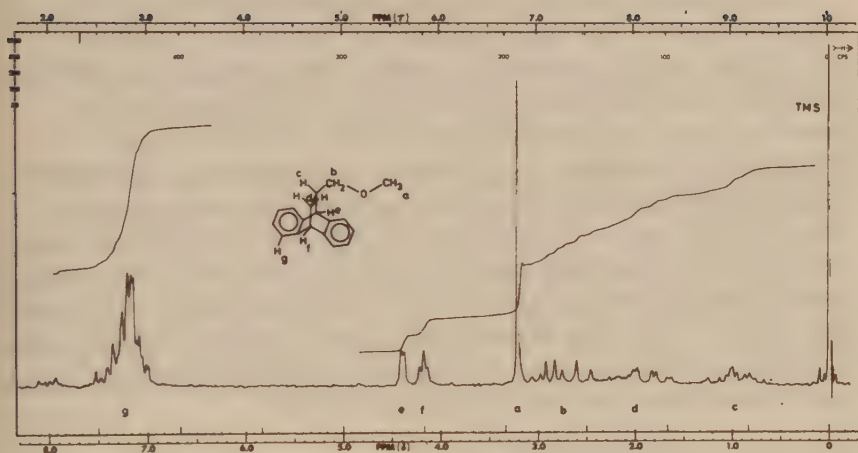


Abbildung 11



Zur Darstellung des in 13-Stellung monodeuterierten Äthers wurde der markierte Alkohol von V.3.5.2. analog mit Diazomethan umgesetzt. Ansatz: 12,2g (120 mMol) Methylnitrosoharnstoff eingetragen in 200 ml CH_2Cl_2 und 90 ml 40%ige KOH. 6,0g (25,3 mMol) R-CHD-OH in 80 ml CH_2Cl_2 und 5,5 ml HBF_4 -Katalysator (0,56 mMol $\text{HBF}_4 \hat{=} 2,2$ Mol %, bezogen auf den Alkohol).

Ausbeute: 6,0g $\hat{=} 94,5\%$ d.Th.

Fp.: 74-76°C

Eine 300 mg Probe wurde aus Äther umkristallisiert: Fp.: 77-78°C

IR-Banden: 2920, 2870, 2140, 1470, 1380, 1330, 1280, 1260, 1215, 1200, 1185, 1175, 1145, 1125, 1115, 1100, 1080, 1025, 995, 940, 930, 925, 885, 850, 795, 770, 760, 750, 745, 725, 700 (cm^{-1})

3.5.4. Allylmethyläther und α -d₁-Allylmethyläther durch Pyrolyse (analog ¹³⁸)

Ich benutzte eine NS 10 Destillationsapparatur mit 10 cm Vigreux-Kolonne. Der Kühler wurde mit Eiswasser beschickt, die Vorlage mit CO₂/Methanol gekühlt. Ein Trockenrohr verhin- derte das Eindringen von Feuchtigkeit. Ein Stanniolschild schützte Kühler und Vorlage vor starker Wärmestrahlung. Im Reaktionskolben wurden 1,5g (6mmol) 9,10-Dihydro-9,10-äthano- 11-methoxymethyl-anthracen trocken vorgelegt. Man erhitze ein Metallbad auf 280°C und tauchte den Reaktionskolben ein. Dann wurde die Badtemperatur schnell auf 350-360°C gesteigert. Unter Schmelzen und heftigem Sieden ging das Pyrolyse-Produkt bei 42-45°C über. Die Reaktion war nach 5 Minuten beendet. Zu- rück blieb Anthracen. Der erhaltene Allylmethyläther war bis auf kleine Spuren gaschromatographisch rein.

Ausbeute: 300 mg $\hat{=}$ 69,5% d.Th.

Bei der Pyrolyse von 2,0g (8 mmol) 9,10-Dihydro-9,10-äthano- 11-methoxymethyl-13-d₁-anthracen wurde analog verfahren.

Ausbeute: 477 mg $\hat{=}$ 83% d.Th.

Geringe Verunreinigungen des erhaltenen α -d₁-Allylmethyl- äthers wurden durch präparative Gaschromatographie abgetrennt. Bedingungen siehe Kapitel: Gaschromatographie.

Das Massenspektrum des reinen Äthers ergab: 3,9% d₀, 96,1% d₁.

3.6. β -d₁-Allylmethyläther

Die Darstellung des β -deuterierten Allylmethyläthers nahm ebenfalls vom Diels-Alder-Addukt aus Acrolein und Anthracen ihren Ausgang. Mit Pyrrolidin erhielt man das Enamin, das mit schwerer Essigsäure und schwerem Wasser zum β -deuterierten Aldehyd hydrolysiert wurde. Reduktion des Aldehyds mit LiAlH₄,

Verätherung des erhaltenen Alkohols mit Diazomethan lieferte ein Methoxymethyl-Produkt, dessen Pyrolyse den gewünschten 8-d₁-Allylmethyläther ergab.

3.6.1. Darstellung von 9,10-Dihydro-9,10-äthano-11-(1'-pyrrolidino-methylen-)anthracen (analog¹⁴¹)

In einem 500-ml-Kolben mit Wasserabscheider, Rückflußkühler mit Trockenrohr und Magnetprüher wurden 40g (171 mMol) 9,10-Dihydro-9,10-äthano-11-formyl-anthracen mit 14,6g (206 mMol) Pyrrolidin und 0,17 ml Ameisensäure in 150 ml Toluol 4 Std. refluxiert. Es schieden sich 3,6 ml Wasser ab. Danach zog man überschüssiges Pyrrolidin und Toluol ab. Das erhaltene Produkt wurde abgesaugt, mit wenig Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 34,2g $\hat{=}$ 70% d.Th.

Fp.: 110-112°C

500 mg wurden mehrfach aus Äther umkristallisiert: Fp.: 117-118°C

Analyse: C₂₁H₂₁N (MG 287,39)

ber.: C 87,76% H 7,37% N 4,87%

gef.: C 87,39% H 7,30% N 4,85%

IR-Banden: 3010, 2930, 2850, 1940, 1880, 1650, 1580, 1470, 1370, 1350, 1290, 1260, 1190, 1170, 1140, 1120, 1095, 1025, 935, 920, 885, 875, 860, 835, 760, 745, 730 (cm⁻¹)

3.6.2. Darstellung von 9,10-Dihydro-9,10-äthano-11-d₁-11-formyl-anthracen (analog¹⁴²)

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Magnetprüher wurden 15,0g (52,2 mMol) Enamin von 3.6.1. in 275 ml Äther unter Erwärmen und Feuchtigkeitsabschluß gelöst. Zu dieser Lösung tropfte man unter starkem

Rühren eine Mischung von 3,66g (60 mMol) DOAc und 6,0g (300 mMol) D₂O. Anschließend wurde 3 Std. refluxiert. Man versetzte mit Wasser, trennte die Ätherphase ab und schüttelte noch dreimal mit je 50 ml Äther aus. Die vereinigten Ätherextrakte wurden über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Filtration vom Trockenmittel wurde der Äther bis auf wenige ml abgezogen. Man saugte das ausgefallene Produkt ab und trocknete über Silicagel.

Ausbeute: 8,8g $\hat{=}$ 72% d.Th.

Fp.: 92-95°C

IR-Banden: 3000, 2930, 2850, 2700, 2140, 1940, 1920, 1800, 1740
1620, 1470, 1370, 1320, 1260, 1240, 1190, 1180, 1170
1130, 1110, 1090, 1020, 1015, 995, 980, 955, 940
920, 885, 835, 815, 795, 760, 740, 725,
710 (cm⁻¹)

3.6.3. Darstellung von 9,10-Dihydro-9,10-äthano-11-d₁-11-hydroxy-methyl-anthracen (analog¹³⁸)

Die Reduktion des markierten Aldehyds von 3.6.2. mit LiAlH₄ erfolgte wie unter 3.5.2. beschrieben. Ansatz: 8,0g (34 mMol) Aldehyd von 3.6.2. in 70 ml Tetrahydrofuran, 0,5g (13,2 mMol) LiAlH₄ in 430 ml Tetrahydrofuran.

Ausbeute: 7,8g $\hat{=}$ 85% d.Th.

Fp.: 105-107°C

IR-Banden: 3400-3100, 2930, 2850, 2140, 1630, 1470, 1370, 1310
1260, 1170, 1140, 1120, 1110, 1095, 1070, 1030, 975
955, 930, 905, 885, 800, 775, 750, 725 (cm⁻¹)

3.6.4. Darstellung von 9,10-Dihydro-9,10-äthano-11-d₁-11-methoxy-methyl-anthracen (analog¹³⁹⁾¹⁴⁰)

Die Verätherung des Alkohols von 3.6.3. erfolgte analog der unter 3.5.3. beschriebenen Umsetzung

Ansatz: a) CH_2N_2 : 12,2g (120 mMol) Methylnitrosoharnstoff in 200 ml CH_2Cl_2 und 90 ml 40%ige KOH.

b) Verätherung: 6,0g (25,3 mMol) des markierten Alkohols von 3.6.3. in 80 ml CH_2Cl_2 , 5,5 ml HBF_4 -Katalysator (0,56 mMol $\text{HBF}_4 \hat{=} 2,2 \text{ Mol } \%$, bezogen auf den Alkohol)

Ausbeute: 5,95g $\hat{=} 93\%$ d.Th.

Fp.: 70-72°C

300 mg wurden aus Äther umkristallisiert: Fp.: 73-75°C

IR-Banden: 2930, 2850, 2160, 1460, 1370, 1260, 1190, 1170, 1130, 1120, 1030, 975, 940, 930, 905, 885, 850, 800, 790, 775, 760, 745, 725, 715 (cm^{-1})

3.6.5. 8-d₁-Allylmethyläther durch Pyrolyse (analog¹³⁸⁾)

Die Pyrolyse wurde wie unter 3.5.4. durchgeführt. Ansatz: 2,0g (8 mMol) 9,10-Dihydro-9,10-äthano-11-d₁-11-methoxymethyl-anthracen.

Ausbeute: 320 mg $\hat{=} 55\%$ d.Th.

Geringe Verunreinigungen des erhaltenen 8-d-Allylmethyl-äthers wurden durch präparative Gaschromatographie abgetrennt. (Bedingungen siehe Kapitel: Gaschromatographie)

Das Massenspektrum des reinen Äthers ergab: 22,0% d₀, 78,0% d₁.

3.7. 8-d₁-Allylmethyläther

Man nitrosierte 3-Methoxypropylharnstoff. Mit schwerer Natronlauge setzte man aus dem erhaltenen Nitrosoharnstoff 3-Methoxy-diazopropan in Freiheit; gleichzeitig wurde der Wasserstoff am Diazokohlenstoff gegen Deuterium ausgetauscht. Katalytische Zersetzung der deuterierten Diazoverbindung ergab

über das Carben unter Wasserstoff-Verschiebung den β -deutierten Allylmethyläther.

3.7.1. Darstellung von N-(3-Methoxy-n-propyl-)N-nitrosoharnstoff¹⁴³⁾

In einem 500-ml-Dreihalskolben, der mit einem KPG-Rührer, Trockenrohr und Eiswasser-gekühltem Tropftrichter versehen war, wurden 33,0g (0,25 Mol) 3-Methoxypropylharnstoff und 49g (0,6 Mol) geglähtes Natriumacetat in 250 ml trockenem Äther vorgelegt. In 1,5 Std. tropfte man zu dieser Lösung unter gutem Rühren 27,6g (0,3 Mol) N_2O_4 in 100 ml Äther. Nach der Zugabe wurde noch eine halbe Stunde nachgerührt. Ich filtrierte Natriumacetat und zog den Äther ab. Alle festen Rückstände wurden portionsweise mit insgesamt 450 ml CH_2Cl_2 ausgezogen. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Nitrosoharnstoff abgesaugt. Man wusch mit wenig Eiswasser, dann mit wenig Äther. Das Endprodukt wurde über KOH im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 23,5g $\hat{=}$ 58,5% d.Th.

Lit.: 48% d.Th.

Fp.: 98-99°C

Fp.: 97°C

IR-Banden: 3400, 3370, 3280, 3150, 2920, 2870, 2280, 1980, 1730, 1610, 1480, 1450, 1420, 1370, 1330, 1200, 1140, 1100, 1090, 1075, 1030, 990, 975, 915, 875, 775, 755, 680 (cm^{-1})

3.7.2. Darstellung von α -d₁-Allylmethyläther aus 1-d-3-Methoxy-diazopropan

10 ml trockenes Monoglyme (Dimethoxyäthan) und 368 mg (16 mmol) Natrium wurden in einem Dreihalskolben, der Rückflußkühler, Tropftrichter und Trockenrohr trug, vorgelegt. Bei

0°C tropfte man sehr langsam 8 ml D₂O zu. Die Reaktion konnte gut unter Kontrolle gehalten werden. Zu der so bereiteten alkalischen Lösung wurden unter Rühren 2,5g (15,5 mmol) 3-Methoxy-n-propylnitrosoharnstoff in 30 ml Monoglyme getropft. Die Lösung färbte sich orange-gelb. Es wurde kaum Stickstoff eliminiert. Nach der Zugabe des Nitrosoharnstoffs rührte man noch 30 Minuten nach und fügte dann K₂CO₃ zu. Die Lösung trennte sich in zwei Phasen. Die gefärbte Monoglyme-Phase wurde abgetrennt.

Unter Rühren tropfte man die gelb-orange Diazolösung auf einige Spatelspitzen Silbersulfat. Sofort trat Zersetzung unter Stickstoffentwicklung ein. Die Lösung färbte sich durch abgechiedenes Silber schwarz. Die Zersetzungsprodukte reicherte man durch Destillation an. Bei einem Siedepunkt von 78-79°C wurden die ersten 17 ml aufgefangen.

Aus dem Gaschromatogramm dieser Lösung wurde ersichtlich, daß nur das Wasserstoffverschiebungsprodukt, Allylmethyläther, und kein Cyclopropylmethyläther gebildet worden war. Der γ -d₁-Allylmethyläther wurde durch präparative Gaschromatographie rein gewonnen.

Das Massenspektrum des γ -d₁-Allylmethyläthers ergab: 60,5% d₀; 39,5% d₁.

4. Ausführung der Umsetzungen

4.1. Darstellung von Vinyl Diazomethan

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Trockenrohr wurden unter Rühren und Erwärmen auf 90°C 6g (0,26 mol) Natrium in 100 ml Diäthylenglykol zum Alkohol umgesetzt. Bei ca. 65°C beginnt die Reaktion des Alkohols mit dem Natrium plötzlich sehr heftig unter Bildung weißer Nebel, die sich bald niederschlagen. Die Alkoholat-Lösung wurde danach auf 20°C abgekühlt.

Den Kühler ersetzte man durch einen Claisen-Aufsatz (NS14,5) mit Thermometer, Vorstoß und 100-ml Birnenkolben als Vorlage. In den dritten Hals des 500-ml-Kolbens setzte man einen Tropftrichter mit Druckausgleichsrohr. Der Vorstoß war an eine Ölpumpenapparatur angeschlossen.

Für die Umsetzungen in o-Xylol (a) wurde die Alkoholat-Lösung mit 30 ml o-Xylol überschichtet. Für die Reaktionen in DMFA/D₂O, Diglyme/D₂O und Methanol-d wurde die Vorlage jeweils mit 10 ml DMFA (b), Diglyme (c) oder Deuteromethanol (d) beschickt, da sich diese Lösungsmittel mit der Alkoholat-Lösung mischten oder von ihr zersetzt wurden.

Bei 20°C und 15 Torr tropfte ich zum Diäthylenglykolat zügig 6g (46,5 mMol) N-Allyl-N-nitrosoharnstoff in 60 ml Diäthylenglykol. Vinyldiazomethan entstand spontan an der Eintropfstelle, was durch die tiefrote Farbe ersichtlich wurde, destillierte sogleich im Falle (a) mit dem o-Xylol in die mit Methanol/Trockeneis gekühlte Vorlage und fror dort mit dem Lösungsmittel ein. In den Fällen (b), (c) und (d) destillierte Vinyldiazomethan allein in die Vorlage und löste sich in den entsprechenden Lösungsmitteln. Die roten Diazo-Lösungen wurden auf 0°C erwärmt. Durch Schütteln mit LiH beseitigte ich bei (a), (b) und (c) durch übergeschlepptes Diäthylenglykol vorhandene Protonen. Vom überschüssigen, ungelösten LiH wurde abfiltriert. Die klare, tiefgefärbte Lösung von Vinyldiazomethan wurde sogleich zur Reaktion eingesetzt. Sie enthielt etwa 1,3g (19 mMol) Vinyldiazomethan, das entspricht 42% d.Th.

4.2.Umsetzungen von Vinyldiazomethan in o-Xylol

In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Magnetrührer und Azotometer mit zwischengeschaltetem Trockenturm wurden jeweils 20 ml über Natrium getrocknetes o-Xylol und die jeweilige Menge an deuterierter Säure und/oder Methanol-d vorgelegt. Mit einem Eis/Wasserbad hielt ich das Reaktionsgefäß

auf 0°C. Unter Rühren tropfte die Vinylldiazomethan-Lösung zu. Es erfolgte unter Entfärbung spontane Entwicklung von Stickstoff, dessen Volumen gemessen wurde. Nach der Umsetzung war die Reaktionslösung von teilweise entstandenem Pyrazol und Zersetzungsprodukten leicht gelb gefärbt. Durch zweistündiges Rühren mit einigen Spatelspitzen K_2CO_3 beseitigte ich den Säureüberschuß; dann wurde vom überschüssigen K_2CO_3 zentrifugiert, der Niederschlag nochmals mit wenig o-Xylol gewaschen.

Die Xylol-Lösung unterwarf ich zur Anreicherung der Produkte der Destillation über eine 20 cm-Vigreux-Kolonne. Im schwachen Vakuum (ca. 150 Torr) wurden bei einer Destillationstemperatur von 75-80°C die ersten 10-15 ml aufgefangen. Dieses Konzentrat der Reaktionsprodukte in o-Xylol stand für die gaschromatographische Analyse und Abtrennung bereit.

Vorgelegte Mengen an deuterierten Verbindungen in jeweils 20 ml o-Xylol:

Versuch 1	80 mMol CH_3CO_2D
Versuch 2	200 mMol CH_3CO_2D
Versuch 3	40 mMol CF_3CO_2D
Versuch 4	80 mMol CF_3CO_2D
Versuch 5	80 mMol CF_3CO_2D + 200 mMol CH_3OD
Versuch 6	40 mMol D_2SO_4 + 200 mMol CH_3OD
Versuch 7	20 mMol D_2SO_4 + 100 mMol CH_3OD
Versuche 8-11	40 mMol CH_3CO_2D + 100 mMol CH_3OD

4.3. Umsetzung von Vinylldiazomethan in DMFA/ D_2O

In der gleichen Apparatur, wie unter 4.2. beschrieben, legte ich ein Gemisch von 15 ml D_2O und 10 ml DMFA mit der unten angeführten Menge an deuterierter Säure vor. Vinylldiazomethan in 10 ml DMFA wurde zugetropft; dabei wurde ein Verhältnis von DMFA zu D_2O wie 1:1 überschritten. Es erfolgte spontane Stickstoff-Entwicklung. Die Stickstoff-Ausbeute wurde ermittelt. Die

Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgte nach zwei Methoden.

Für die Versuche 12-15 wurde wie folgt verfahren: Nach der Reaktion beseitigte ich den Säureüberschuß durch zweistündiges Rühren mit K_2CO_3 . Durch Zentrifugieren trennte ich die Reaktionslösung vom überschüssigen Salz. Zur Anreicherung der Produkte (Allylester und/oder Allylalkohol) versetzte ich die Lösung mit 15 ml o-Xylol. Bei 94-97°C fing ich bei der Destillation die ersten 10-15 ml eines Azeotrops auf, das auch den Allylalkohol enthielt (Azeotrop: 64,2% Xylol, 35,8% Wasser, $K_p.92^\circ C$). Das Destillat trennte sich in eine o-Xylol- und eine wässerige Phase, letztere enthielt den Alkohol. Ich gab zu dem Destillat soviel Na_2SO_4 , daß beim Stehen über Nacht alles Wasser gebunden und der Allylalkohol völlig in die o-Xylol-Phase gedrängt wurde. Danach zentrifugierte ich vom Na_2SO_4 und wusch nochmals gründlich mit o-Xylol aus. Das so bereitete Konzentrat der Reaktionsprodukte wurde der gaschromatographischen Analyse und Abtrennung unterworfen.

Die Versuche 16 und 17 wurden wie folgt analysiert und aufgearbeitet: Zur Bestimmung der relativen und absoluten Anteile der Reaktionsprodukte wurde ein aliquoter Teil der Reaktionslösung direkt gaschromatographiert (FID). Den Hauptteil der Reaktionslösung verdünnte ich mit 20 ml Wasser und destillierte bei ca. 100 Torr und einem Siedepunkt von 50-53°C die ersten 10-15 ml Wasser, das auch die Reaktionsprodukte (Allyl-alkohol, -formiat und -acetat) enthielt, ab. Das Destillat wurde mit Na_2SO_4 versetzt und viermal mit je 5 ml Äther extrahiert. Die Ätherphase wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Aus dieser Lösung wurden die Produkte gaschromatographisch abgetrennt.

Vorgelegte Mengen an deuterierten Säuren in jeweils 25 ml Lösungsmittelgemisch:

Versuche 12 und 13

20 mMol D_2SO_4

Versuche 14 bis 17

40 mMol CH_3CO_2D

4.4. Umsetzung von Vinyldiazomethan in Diglyme/D₂O

Ein Gemisch von 15 ml D₂O und 10 ml Diglyme wurde in der unter 4.2. beschriebenen Apparatur mit der für den jeweiligen Versuch unten angegebenen Säuremenge vorgelegt. Ich tropfte Vinyldiazomethan in 10 ml Diglyme hinzu. Analog wie bei den Versuchen in DMFA/D₂O wurde bei den Umsetzungen ein Verhältnis von Diglyme zu Wasser von 1:1 durchlaufen. Die wiederum spontan erfolgende Stickstoff-Abspaltung wurde gasvolumetrisch verfolgt. Den Säureüberschuß beseitigte ich durch Rühren mit K₂CO₃. Hierbei trennte sich die Reaktionslösung in zwei Phasen. Vom überschüssigen K₂CO₃ wurde zentrifugiert.

Zur Anreicherung der Produkte versetzte ich das zweiphasige Zentrifugat mit 15 ml o-Xylol und destillierte die ersten 10-15 ml Azeotrop mit einem Siedepunkt von 94-97°C ab. Das Destillat trennte sich in eine o-Xylol- und eine Wasser-Phase. Über Nacht trocknete ich mit ausreichend Na₂SO₄, so daß alles Wasser gebunden und der Allylalkohol in die organische Phase gedrängt wurde. Nach dem Zentrifugieren vom Na₂SO₄ und Auswaschen des Niederschlags mit o-Xylol führte ich das erhaltene Produktkonzentrat der gaschromatographischen Analyse und Abtrennung zu.

Vorgelegte Mengen an deuterierten Säuren in jeweils 25 ml Lösungsmittelgemisch:

Versuche 18 und 19	20 mMol D ₂ SO ₄
Versuche 20 und 21	40 mMol CH ₃ CO ₂ D

4.5. Umsetzungen von Vinyldiazomethan in Gegenwart von Lithiumhalogeniden

Bei den Versuchen 22-25 legte ich in der schon beschriebenen Apparatur 15 ml D₂O, 10 ml Diglyme, 20 mMol D₂SO₄ und 50 mMol des jeweiligen Lithiumhalogenids vor. Die Salzkonzentration betrug demnach 2 Mol/l. Das Lösungsmittel entmischte sich bei

diesem Salzgehalt nicht. Die Reaktionslösung wurde bei 0°C tropfenweise mit Vinyl Diazomethan in 10 ml Diglyme versetzt. Nach vollendeter Zugabe der Diazolösung verdünnte ich mit 20 ml Wasser. Das entstandene Allylhalogenid wurde dreimal mit je 5 ml n-Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentan-Extrakte wurden einmal mit drei ml, dann nochmals mit 6 ml Wasser gewaschen. Die erste Waschflüssigkeit fügte ich zur wässrigen Phase, die noch den Allylalkohol enthielt, das zweite Waschwasser wurde verworfen. Die Pentan-Phase war nach Trocknung mit Na_2SO_4 zur Gaschromatographie bereit.

Die Aufarbeitung der wässrigen Phase auf Allylalkohol erfolgte wie unter 4.4. beschrieben: Zufügen von o-Xylol, azeotrope Destillation, Trocknung mit Na_2SO_4 , Zentrifugieren, Gaschromatographie.

Bei den Probeversuchen in DMFA/ H_2O wurde wie oben verfahren.

4.6. Umsetzung von Vinyl Diazomethan in Deuteromethanol

Bei den Versuchen 26-28 wurde in der unter 4.2. beschriebenen Apparatur 10 ml Deuteromethanol und 10 mmol D_2SO_4 vorgelegt. Zu diesen Lösungen tropfte ich Vinyl Diazomethan in 5 ml Deuteromethanol. Die spontane Stickstoff-Entwicklung wurde gasvolumetrisch verfolgt. Beim Versuch 26 wurde der Reaktionskolben mit einem Methanol/Trockeneis-, beim Versuch 27 mit einem Eis/Wasser-Bad gekühlt. Für Versuch 28 wurde auf den Dreihalskolben zusätzlich ein Dimroth-Kühler gesetzt und die Reaktionslösung zum Rückfluß erhitzt.

Nach beendeter Umsetzung verdünnte man mit 30 ml Wasser und schüttelte viermal mit je 5 ml Pentan aus. Die Pentan-Extrakte wurden mit 3 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Diese Pentan-Lösung der Reaktionsprodukte wurde der gaschromatographischen Analyse und Abtrennung unterworfen.

4.7. Spaltung von N-Allyl-N-nitrosoharnstoff mit Basen

In der gleichen Apparatur, wie unter 4.2. beschrieben, legte ich bei den Versuchen 29-34 jeweils 5 ml Deuteromethanol und die Base (siehe unten) vor. Bei Versuch 32 waren auf Grund der großen Salzmenge 10 ml Deuteromethanol erforderlich. Bei Versuch 35 wurde zusätzlich NaClO_4 vorgelegt. Die Natriummethylat-Lösungen der Versuche 33 und 34 wurden durch Lösen der erforderlichen Menge Natrium in Deuteromethanol hergestellt. Zu diesen Lösungen wurden unter Rühren bei Zimmertemperatur 2,0 g (15,5 mMol) N-Allyl-N-nitrosoharnstoff in 10 ml Deuteromethanol getropft. Die Stickstoff-Entwicklung verfolgte man gasvolumetrisch.

Nach beendeter Reaktion verdünnte ich mit 30 ml Wasser und schüttelte dreimal mit je 5 ml Pentan aus. Die Pentanauszüge wurden mit 3 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Diese Lösung wurde der analytischen und präparativen Gaschromatographie zugeführt.

Vorgelegte Mengen an Basen in jeweils 5 ml Deuteromethanol:

Versuch 29	1,09 g (16,0 mMol) NaCO_2H
Versuch 30	1,62 g (16,0 mMol) KDCO_3
Versuch 31	2,21 g (16,0 mMol) K_2CO_3
Versuch 32 + 5 ml CH_3OD	5,53 g (80,0 mMol) K_2CO_3
Versuch 33	0,36 g (15,7 mMol) Natrium
Versuch 34	0,40 g (17,4 mMol) Natrium
Versuch 35	1,70 g (16,0 mMol) NaCO_3
(entspricht 0,33 molarer	+ 0,55 g (4,5 mMol) NaClO_4
Perchlorat-Konzentration bei 15 ml Lösung)	

4.8. Spaltungen von N-(α - d_1 -Allyl-)N-nitrosoharnstoff mit Basen

In der gleichen Apparatur, wie unter 4.2. beschrieben, legte ich bei den Versuchen 36-38 jeweils 5 ml Methanol und die Base (siehe unten) vor. Die Methylat-Lösungen der Versuche 36 und 37 wurden wiederum durch Lösen von Natrium in Methanol bereitet.

Zu den alkalischen Lösungen tropfte ich bei Zimmertemperatur 2,0 g (15,35 mMol) N-(γ -d₁-Allyl-)N-nitrosoharnstoff in 10 ml Methanol. Die Reaktion wurde gasvolumetrisch verfolgt. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgte analog 4.7.

Vorgelegte Mengen an Basen in jeweils 5 ml Methanol:

Versuch 36 und 37	0,40 g (17,4 mMol) Natrium
Versuch 38	2,21 g (16,0 mMol) K ₂ CO ₃

4.9. Spaltung von N-(2-d₁-Cyclopropyl-)N-nitrosoharnstoff mit Basen

In einem ca. 150 ml fassenden Doppelwandgefäß, das mit einem Thermostaten auf 20,0°C temperiert wurde und mit Tropftrichter, Azotometer und Magnetprüher versehen war, legte ich bei Versuch 39 1,62g (16,0 mMol) KHCO₃ in 5 ml Methanol vor. Zu dieser Suspension tropfte ich 2,0g (15,38 mMol) N-(2-d₁-Cyclopropyl-)N-nitrosoharnstoff in 40 ml Methanol.

Beim Versuch 40 wurden wegen der schlechten Löslichkeit des N-(2-d₁-Cyclopropyl-)N-nitrosoharnstoffs 2,0g (15,38 mMol) desselben mit 2,21g (16,0 mMol) K₂CO₃ ohne Lösungsmittel vorgelegt. Hierzu tropfte ich 15 ml Methanol.

Die gleichmäßige Gasentwicklung wurde bei beiden Versuchen gasvolumetrisch verfolgt. Nach ca. 18 Std. wurde wie folgt aufgearbeitet: Zugabe von 40 ml (Versuch 39) bzw. 30 ml (Versuch 40) Wasser, ausschütteln mit viermal je 5 ml Pentan, waschen der Pentanauszüge mit 3 ml Wasser und trocknen über Na₂SO₄. Die so bereitete Lösung der Reaktionsprodukte in Pentan wurde der gaschromatographischen Analyse und Abtrennung zugeführt.

5. Gaschromatographie

5.1. Analytische Gaschromatographie

Zur gaschromatographischen Analyse benutzte ich ein Perkin-Elmer "Fraktometer F 6" und "Fraktometer F 7" und einen Gaschromatographen "Beckman GC2". Als Detektor diente eine Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle (WLD) bzw. in einem Fall ein Flammenionisationsdetektor (FID). Das Trägergas war Wasserstoff (WLD) bzw. Stickstoff (FID). Folgende Säulen wurden benutzt:

Im "F 6":

2m Polyäthylenglykol 1500, 15% auf Celite 545, Körnung 60/100 (2mK)

2m Di-n-decylphthalat, 15% auf Chromosorb R, Körnung 60/80 (2mA)

Im "F 7":

2,5m Trikresylphosphat, 20% auf Chromosorb P, Körnung 80/100 (2,5mTKP)

Im "GC 2":

2,5m Polyäthylenglykol 20000, 15% auf Chromosorb P, 80/100 (2,5mK)

Die Identifizierung der Peaks erfolgte durch Vergleich mit den Peaks authentischer Substanzen. Die quantitativen Bestimmungen erfolgten durch Flächenvergleich (Halbwertsbreite x Höhe) mit den Peakflächen ähnlicher Lösungen bekannter Konzentration. Zur besseren Auswertung der Peakflächen bei quantitativen Bestimmungen wurde bei den Analysen mit dem "Fraktometer F 6" ein Papiervorschub von 6 cm/Min. gewählt; sonst lief das Papier mit 1 cm/Min.. Beim Schreiber des "Beckman GC 2" betrug die Papiergeschwindigkeit 40 cm/Std.

Bedingungen und Retentionszeiten für die Produkte in o-Xylol:
2mK-Säule; Temperatur 70°C; Druck 0,7 atü; Durchfluß 96 ml/Min;
Zellstrom 5; WLD.

Retentionszeiten in Minuten:

n-Pentan	0,5	Essigsäureallylester	5,3
Allylmethyläther	1,0	Allylalkohol	8,7
Trifluoressigsäureallylester	1,4	o-Xylol	14,5
Ameisensäureallylester	3,7		

Bedingungen und Retentionszeiten für die Produkte in n-Pentan:
2mK-Säule; Temperatur 50°C; Druck 0,5 atü; Durchfluß 70 ml/Min.;
Zellstrom 5; WLD.

Retentionszeiten in Minuten:

n-Pentan	0,7	Methanol	5,8
Allylmethyläther	1,8	Essigsäureallylester	13,1

Bedingungen und Retentionszeiten für die Versuche 39 und 40:
"F 7": 2,5m TKP-Säule; Temperatur 35°C; Durchfluß 61 ml/Min.;
Zellstrom 5; WLD.

Retentionszeiten in Minuten:

n-Pentan	2,95	Cyclopropylmethyläther	11,4
Allylmethyläther	9,5	Methanol	16,0

Bedingungen und Retentionszeiten für die Produkte in DMFA/H₂O:
2mK-Säule; Temperatur 70°C; Druck 0,8 atü; Durchfluß 45 ml/Min.;
FID.

Retentionszeiten in Minuten:

Ameisensäureallylester	7,4	Allylalkohol	18,0
Essigsäureallylester	10,1	DMFA	72,0

Bedingungen und Retentionszeiten für die Allylhalogenide in
n-Pentan:

2m A-Säule; Temperatur 50°C; Druck 0,5 atü; Durchfluß 75 ml/Min.; Zellstrom 5; WLD.

Retentionszeiten in Minuten:

n-Pentan	1,7	Allylchlorid	5,4
----------	-----	--------------	-----

2m A-Säule; Temperatur 70°C; Druck 0,9 atü; Durchfluß 150 ml/Min.; Zellstrom 5; WLD.

Retentionszeiten in Minuten:

n-Pentan	0,7	Allyljodid	5,4
Allylbromid	2,6		

Bedingungen und Retentionszeiten für die Analysen mit dem Gaschromatographen "Beckman GC 2":

2,5m K-Säule; Temperatur 100°C; Druck 13 SKT; Zellstrom 250 mA; WLD.

Retentionszeiten in Minuten:

Diäthyläther	0,6	Cyclopropancarbonsäureäthylester	6,2
Allylchlorid	0,9	1-Chlor-3-brom-propan	9,8
1-Chlor-2-brom-propan	4,2	2-Brom-cyclopropancarbonsäure-äthylester	33,5

2,5m K-Säule; Temperatur 130°C; Druck 12,5 SKT; Zellstrom 250 mA; WLD.

Retentionszeiten in Minuten:

Diäthyläther	0,6	2,2-Dibrom-vinylcyclopropan	5,9
Tetrachlorkohlenstoff	0,9	Bromoform	7,8
Tetrahydrofuran	1,1	α -Chlor-butyronitril	15,8
Chloroform	1,2	Cyclopropancarbonsäure	32,0

1-Chlor-2-brom-propan	2,3	2,2-Dibrom-cyclopropan-	
Cyclopropan-carbonsäure-		carbonsäureäthylester	34,0
äthylester	2,3	2-Brom-cyclopropan-car-	
1-Chlor-3-brom-propan	4,4	bonsäureäthylester	8,5

2,5m K-Säule; Temperatur 160°C; Druck 13 SKT; Zellstrom 250 mA; WLD.

Retentionszeiten in Minuten:

Diäthyläther	0,5	Cyclopropan-carbonsäure	10,4
--------------	-----	-------------------------	------

5.2. Präparative Gaschromatographie

Zur Abtrennung der Produkte aus den o-Xylol- bzw. n-Pentan-Lösungen diente ein größerer, im hiesigen Institut erstellter präparativer Gaschromatograph. Das Gerät war mit einer Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle ausgestattet. Als Trägergas diente Helium.

Folgende Säulen wurden benutzt:

1) 15% Polyglykol 20 000 auf Kieselgur, 2m Länge, 32 mm Durchmesser. 2) 20% Di-n-nonylphthalat auf Kieselgur, 2m Länge, 32 mm Durchmesser. 3) 20% Trikresylphosphat auf Kieselgur, 2m Länge, 32 mm Durchmesser.

Bedingungen für die Reaktionsprodukte in o-Xylol:

Polyglykol-Säule; Temperatur 70°C; Durchfluß 10 Skalenteile; Verdampfungskammer 150°C; Zellstrom 160 mA.

Bedingungen für die Reaktionsprodukte in n-Pentan und für die Reingewinnung der deuterierten Allylmethyläther:

Polyglykol-Säule; Temperatur 50°C; Durchfluß 9 Skalenteile; Verdampfungskammer 90°C; Zellstrom 160 mA.

Bedingungen für die Reaktionsprodukte in n-Pentan und für die Reingewinnung der deuterierten Allylmethyläther:

Polyglykol-Säule; Temperatur 50°C; Durchfluß 9 Skalenteile; Verdampfungskammer 90°C; Zellstrom 160 mA.

Bedingungen für die Allylhalogenide in n-Pentan:

Di-n-nonylphthalat-Säule: a) Allylchlorid: Temperatur 50°C; Durchfluß 10 Skalenteile; Verdampfungskammer 80°C; Zellstrom 160 mA. b) Allylbromid und -jodid: Temperatur 70°C; Durchfluß 10 Skalenteile; Verdampfungskammer 80°C; Zellstrom 160 mA.

Bedingungen für die Reaktionsprodukte in n-Pentan der Versuche 39 und 40:

Trikresylphosphat-Säule; Temperatur 35°C; Durchfluß 9,5 Skalenteile; Verdampfungskammer 60°C; Zellstrom 160 mA.

6. Kernmagnetische Resonanzspektren

Zur Aufnahme der kernmagnetischen Resonanzspektren (NMR) benutzte ich ein Varian A-60 NMR-Spektrometer. Alle Spektren wurden bei einer Geschwindigkeit von 500 sec. pro Papierbreite und einer Spektrenbreite von 500 Hz aufgenommen. Die Integrale wurden mit einer Geschwindigkeitsstufe von 100 sec. gefahren. Ich verwendete ca. 20-30 %ige Lösungen in CCl_4 mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard. Nur die Harnstoffe (Abb. 1 und 8) wurden in schwerem Wasser als Lösungsmittel und TMS als äußerem Standard aufgenommen.

Die NMR-Spektren von deuterierten und nicht deuterierten Ausgangsverbindungen findet man bei der Beschreibung der betreffenden Verbindung im experimentellen Teil. (Abb. 1 bis 11)

Tabelle 12

NMR-Signale von Allylverbindungen in CCl_4 in ppm
bezogen auf TMS

$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{c} \quad \text{H} \quad \text{b} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{d} \quad \text{CH}_2 \quad \text{X} \\ \quad \quad \text{X} = \text{a} \end{array} $	a	b	c	d	CH_3	OH	CHO
OH	4,07	5,93	5,12	5,26	--	ca.4,5	--
Cl	4,07	6,00	5,20	5,42	--	--	--
Br	3,95	6,05	5,13	5,37	--	--	--
J	3,88	6,08	5,05	5,18	--	--	--
OCH_3	3,88	5,80	5,04	5,30	3,29	--	--
OCOCH_3	4,56	5,84	5,12	5,37	2,00	--	--
OCOCF_3	4,85	5,90	5,29	5,52	--	--	--
OCHO	4,58	5,77	5,11	5,33	--	--	7,98

Die Tabelle 12 zeigt die Lage der Signale der nicht deuterierten Allylverbindungen in ppm bezüglich TMS als innerem Standard. Die Signale der Protonen a, c und d waren Dubletts mit teilweise komplizierter Feinstruktur. Die Signale der endständigen Vinylprotonen überschneiden sich zum Teil. Für das zentrale Proton b ergab sich ein kompliziertes, asymmetrisches Multipllett mit mindestens 10 Spitzen. In der Tabelle 11 ist jeweils der Schwerpunkt der Peak-Gruppe als Lage der Absorption der betreffenden Protonen angegeben. Die ppm-Werte der Signale stimmen recht gut mit denen überein, die von Varian ¹⁴⁴⁾ und Suhr ¹⁴⁵⁾ für einige Allylverbindungen angeführt werden. Bei den Konzentrationen meiner Lösungen fand ich ein breites aber isoliertes Signal für das Hydroxylproton des Allylalkohols um 4,5 ppm, zwischen Allyl- und

endständigen Vinylprotonen. Die Spektren der in endständiger Vinyl- und Allylposition teilweise deuterierten Verbindungen waren denen der nicht deuterierten Substanzen ähnlich. Sie zeigten lediglich eine weniger deutliche Feinstruktur.

Zur quantitativen Bestimmung des Deuteriumgehaltes und der Deuteriumverteilung auf Vinyl- und Allylposition der deuterierten Allylverbindungen (Methode A) setzte ich das Integral des zentralen Protons b gleich eins. Die erhaltenen Integralwerte für die endständigen Vinyl- bzw. Allylprotonen wurden auf diesen Standard bezogen. Die Differenzen gegen zwei ergaben den Deuteriumgehalt an der jeweiligen Position. Um Feldschwankungen und Auswertungsfehler weitgehend zu vermeiden, nahm ich jeweils 8-10 Integrale von einer Substanz auf. Die in der Tabelle 13

angegebenen Fehlergrenzen stellen den mittleren Fehler des Mittelwertes der gemessenen Integrale dar. Systematische, in eine Richtung weisende Fehler der NMR-Apparatur gehen darin nicht ein. Diese Fehler sind sicherlich mit 3-5% anzusetzen. Deuterierungsgrade, die einige Prozent über 100 liegen, finden damit ihre Erklärung. Der Einbau von zwei Atomen Deuterium pro Molekül ist unter sauren Reaktionsbedingungen wenig wahrscheinlich. Die Tabelle 13 gibt den absoluten Deuteriumgehalt und seine Verteilung mit den Fehlergrenzen für die nach der Methode A analysierten Allylverbindungen wieder.

Tabelle 13

Deuteriumgehalt von Allylverbindungen nach Methode A

Versuch		Deuterierungs- grad %	absol. Deuteriumgehalt %	
			Vinylpos.	Allylpos.
1	OAc	68±1,6	2±1,2	66±1,1
2	OAc	81±1,0	11±0,8	70±0,6
3	OCOCF ₃	83±6,6	27±5,3	56±3,9
4	OCOCF ₃	93±3,6	31±3,2	62±1,7
5	OCH ₃	87±7,3	21±5,3	66±5,1
6	OCH ₃	74±1,4	19±1,0	55±1,0
7	OCH ₃	91±6,2	24±5,5	67±2,9
8	OAc	79±1,6	4±1,3	75±1,0
	OCH ₃	87±0,9	17±0,8	70±0,5
9	OAc	82±1,8	7±1,2	75±1,3
	OCH ₃	80±4,5	14±3,2	66±3,2
10	OAc	84±4,3	10±3,0	74±3,1
	OCH ₃	91±6,9	16±5,9	75±3,4
11	OAc	59±4,1	3±3,1	56±2,7
	OCH ₃	67±7,3	12±5,8	55±4,6
12	OD	84±4,3	15±3,4	69±2,7
13	OD	96±2,5	20±1,8	76±1,7
14	OAc	97±5,2	11±4,0	86±3,3
	OD	102±1,7	24±1,4	78±1,0
15	OAc	102±4,6	13±4,3	89±1,8
	OD	107±4,5	24±3,6	83±2,7
18	OD	78±1,7	15±1,1	63±1,3
19	OD	81±5,1	15±4,8	66±1,9
20	OAc	104±3,3	16±2,8	88±1,8
	OD	88±3,4	18±3,1	70±1,5
21	OAc	94±2,5	11±2,2	83±1,2
	OD	102±5,4	21±4,6	81±2,3
22	Cl	92±3,9	17±3,4	75±2,0
23	Br	55±4,1	11±3,5	44±2,1
	OD	69±2,9	15±1,9	54±2,1
24	Br	79±3,9	21±3,4	58±1,9
	OD	82±4,7	20±3,8	62±2,7
25	J	75±3,9	35±3,4	40±2,0
	OD	80±6,5	23±4,7	57±4,4
26	OCH ₃	93±6,0	17±5,1	76±3,2
27	OCH ₃	87±3,7	18±2,9	69±2,3
28	OCH ₃	101±4,8	26±4,1	75±2,5

Die angegebenen Fehler des Mittelwertes der absoluten Deuteriumgehalte gehen nicht mit vollem Gewicht in die relative Verteilung ein, so daß ich dort keine Fehlergrenzen angab. Sicherlich sind sie aber mit 1-3% in Rechnung zu stellen.

Über eine kombinierte Analysenmethode aus NMR- und Massenspektren (Methode B) wird im folgenden Abschnitt über Massenspektren eingehend berichtet.

Ledwith und Friedrich¹⁴⁶⁾ fanden für die Protonen des Vinyl-diazomethans in CCl_4 folgende Signale: C(1) 4,58 ppm Multipllett, C(2) 3,28 ppm Quartett, C(3) 1,07 ppm Tripllett (bezogen auf TMS). Die Verschiebung des Signals der endständigen Vinylprotonen zu so hohem Feld erklären die Autoren mit der stärkeren Beteiligung einer Grenzstruktur am Vinyl-diazomethan, die dem endständigen Kohlenstoffatom einen teilweisen Carbanionen-Charakter verleiht. Auch eine cis-Struktur des Vinyl-diazomethans mit Abschirmung des C(3) durch den Stickstoff wird diskutiert.

Eine stärkere Beteiligung einer Carbanionen-Struktur am C(3) im Grundzustand der Diazoverbindung sollte in den Protonierungs-Versuchen dieser Arbeit zu Methylvinyl-derivaten führen. Ich erhielt keinen Hinweis auf derartige Produkte. Ein Anzeichen könnte in dem geringen Auftreten einer 1,5-Addition des Vinyl-diazomethans bei der Reaktion mit Acrylsäureester¹¹⁰⁾ gesehen werden.

7. Massenspektren

Die Massenspektren dieser Arbeit wurden mit einem Atlas CH4-Gerät aufgenommen. Zur Bestimmung der Deuteriumgehalte der Proben wurden bei jeder Analyse die markierte und die nicht markierte Verbindung unter gleichen Aufnahmebedingungen gemessen. Die Auswertung der Spektren erfolgte nach der Methode von Bieman¹⁴⁷⁾. Die Ionisierungspotentiale für die Deuteriumgehaltsbestimmungen betrugen für die Allylacetate 11,5 eV, für die Allylformiate 8,0 eV und für die Allylmethyläther je nach der Charakteristik der Ionenquelle des Massenspektrometers 6,5 bis 10 eV.

Beim Allylmethyläther lagen das Ionisierungspotential zur Bildung des Molekül-Ions und das zur Abspaltung eines Wasserstoffs erforderliche Potential recht nahe beieinander. Um Spektren ohne M-1 Peak zu erhalten, mußte mit dem Potential derart weit herabgegangen werden, daß zur Erzielung von Molekül-Peaks ausreichender Intensität eine erhebliche elektronische Verstärkung erforderlich war. Die durch die große Empfindlichkeit auftretenden Schwankungen der Peak-Höhen und damit des Ergebnisses der Auswertung beseitigte ich weitgehend, indem ich über 5-8 direkt aufeinander folgende Aufnahmen mittelte. Der Gesamtfehler des Deuteriumgehaltes ist dennoch mit ca. 2% in Rechnung zu stellen.

Zur Bestimmung der Verteilung des eingebauten Deuteriums auf die Allyl- bzw. Vinylposition der Allylmethyläther bediente ich mich außer der Methode A (siehe Kapitel: NMR-Spektren) zweier weiterer Verfahren, die sich auf das Massenspektrum stützen. Die Methode B stellt ein kombiniertes Auswert-Verfahren aus NMR- und Massenspektrum dar, während die Methode C nur auf dem Massenspektrum beruht.

Methode B: Der Allylmethyläther enthalte X Atome Deuterium pro Molekül, die sich auf die Allyl- und Vinylposition verteilen. Den Wert von X erhalte ich aus dem Massenspektrum. Das Verhältnis von Allyl- zu Vinylwasserstoff ($\sigma_{\text{exp.}}$) gibt mir recht genau das NMR-Spektrum. Der Bezug auf den mit größerem Fehler behafteten Wert des zentralen Wasserstoffs des Allylsystems ist dazu nicht erforderlich. Aus den Werten X und $\sigma_{\text{exp.}}$ kann ich den Anteil an Umlagerungsprodukt auf folgendem Wege erhalten:

1) Der Anteil α der Moleküle besitzt eine symmetrische Verteilung des Deuteriumgehaltes auf die beiden möglichen Positionen. Dann gilt für das Verhältnis:

$$\frac{\text{Allylwasserstoff}}{\text{Vinylwasserstoff}} = \sigma = \frac{2 - \frac{X}{2}}{2 - \frac{X}{2}} = 1$$

2) Der Anteil $1-\alpha$ der Moleküle besitzt eine unsymmetrische Verteilung des Deuteriumgehaltes auf die beiden möglichen Positionen. Dann gilt:

$$\bar{\gamma} = \frac{2 - X}{2} = 1 - \frac{X}{2}$$

3) Das experimentell gefundene Verhältnis von Allyl- zu Vinylwasserstoff ($\bar{\gamma}_{\text{exp.}}$) setzt sich aus dem Anteil α mit symmetrischer und dem Anteil $1-\alpha$ mit unsymmetrischer Verteilung zusammen. Es gilt:

$$\bar{\gamma}_{\text{exp.}} = \frac{\alpha(2 - \frac{X}{2}) + (1-\alpha)(2-X)}{\alpha(2 - \frac{X}{2}) + (1-\alpha) \cdot 2} = 1 - \frac{X(1-\alpha)}{2 - \frac{\alpha X}{2}}$$

daraus erhält man für den symmetrischen Anteil:

$$\alpha = \frac{2X - 4(1 - \bar{\gamma}_{\text{exp.}})}{X(1 + \bar{\gamma}_{\text{exp.}})}$$

4) Der Anteil an Umlagerungsprodukt in Prozent ergibt sich dann zu:

$$\frac{\alpha \cdot 100}{2} \%$$

Methode C: Eines der Hauptbruchstücke des Allylmethyläthers im Massenspektrum hohen Ionisierungspotentials ist ein Fragment der Masse 45. Dieses Bruchstück ist ein Methoxymethyl-kation, das mesomeriestabilisiert ist:



Dieses Bruchstück gibt die Möglichkeit, aus dem Massenspektrum die Verteilung des eingebauten Deuteriums auf Vinyl- und Allyl-

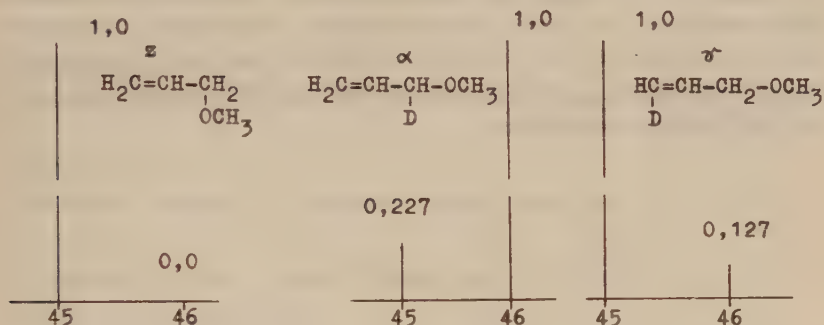
position zu entnehmen. Wie man sieht, wird die Bindung zwischen C(1) und C(2) des Allylsystems gebrochen. Das Verhältnis der Massen 46 zu 45 und der Deuterierungsgrad gestattet die Berechnung des in Allylposition befindlichen Deuteriums. Das experimentelle Verhältnis $\left[\frac{46}{45} \right]_{\text{exp.}}$ wurde jeweils über die erhaltenen Werte bei 30 bis 70 eV (10 eV-Schritte) gemittelt. Um eine unterschiedliche Fragmentierung eines in α - bzw. σ -Stellung deuterierten Allylmethyläthers auszuschalten, synthetisierte ich die spezifisch deuterierten Vertreter (vgl. V.3.5.; V.3.6.; V.3.7.) und eichte mit diesen die Analysenmethode. Die Reproduzierbarkeit des "scrambling" der Modellspektren betrug absolut $\pm 3\%$.

Für die einzelnen Vertreter ergab sich:

Allylmethyläther	Deuterium- gehalt	$\left[\frac{46}{45} \right]_{\text{exp.}}$	$\left[\frac{46}{45} \right]_{\text{a) korr.}}$	"scrambling"
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$	0,0	0,0	0,0	0
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\underset{\text{D}}{\text{CH}}-\text{OCH}_3$	0,961	4,24	4,41	22,7%
$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{D}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$	0,780	0,139 ₅	0,179	17,9%
$\text{HC}=\underset{\text{D}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$	0,395	0,050	0,127	12,7%

a) korrigiert auf D-Gehalt 1,00

Aus diesen Werten ergeben sich folgende Modellspektren:



Liegt ein Gemisch der drei Verbindungen α , γ , und Z vor, so gilt für das experimentelle Verhältnis:

$$\frac{\left[\frac{46}{45} \right]_{\text{exp.}}}{0,227 \alpha + \gamma + Z} = \frac{\alpha \cdot 1 + \gamma \cdot 0,127}{0,227 \alpha + \gamma + Z}$$

Da aber gleichzeitig gilt:

$$\alpha + \gamma + Z = 1,0 \quad \text{und} \quad \alpha + \gamma = D \quad (D = \text{Deuteriumgehalt})$$

erhält man für den absoluten Deuteriumgehalt in der Allylposition:

$$\alpha = \frac{\left[\frac{46}{45} \right]_{\text{exp.}} - 0,127 D}{0,873 + 0,773 \left[\frac{46}{45} \right]_{\text{exp.}}}$$

Der relative Anteil in der Allylposition in Prozent beträgt dann:

$$\frac{\alpha \cdot 100}{D} \%$$

Da in diese Analysenmethode auch der Deuteriumgehalt mehrfach eingeht, der aus den Massenspektren von geringem Ionisierungspotential und hoher elektronischer Verstärkung ermittelt wurde, ist auch für die Verteilungswerte des Deuteriums ein Fehler anzunehmen, der in der gleichen Größenordnung liegt wie der des Deuteriumgehaltes.

VI Literaturverzeichnis

- 1) E.S.Gould
Mechanismus und Struktur in der org.Chemie, Verlag Chemie,
1964
- 2) W.Kirmse
Carbene Chemistry, Academic Press, New York 1964
- 3) J.Hine
Divalent Carbon, Ronald Press, New York 1963
- 4) P.B.D. de la Mare in
P.De Mayo, Molecular Rearrangements, Part 1, Int.Publ.,
New York 1963
- 5) J.Thiele
Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 2522 (1911)
- 6) W.Bradley u. R.Robinson
J.Chem.Soc. (London) 1928, 1310
- 7) H.Staudinger
Helv.chim.Acta 5, 87 (1922)
- 8) H.Reimlinger
Angew.Chem. 75, 788 (1963)
- 9) K.Bott
Tetrahedron 22, 1251 (1966)
- 10) J.H.Ridd
Quart.Revs. (London) 15, 418 (1961)
- 11) W.Kirmse u. H.A.Rinkler
Sitzungsber.der Ges.zur Beförderung der ges.Naturwissensch.
Marburg 83/84, 547 (1962)
- 12) H.A.Rinkler
Dissertation, Marburg 1964
- 13) H.Schütte
Dissertation, Marburg 1966

- 14) W.Kirmse u. H.Schütte
J.Amer.Chem.Soc. 89, 1284 (1967)
- 15) W.Weisheit
Dissertation, Marburg 1967
- 16) T.W.J.Taylor
J.Chem.Soc. (London) 1928, 1099, 1897
- 17) L.P.Hammett
Physical Organic Chemistry, New York 1940, S.294
- 18) E.D.Hughes, C.K.Ingol u. J.H.Ridd
J.Chem.Soc. (London) 1958, 58
- 19) R.Huisgen u. L.Krause
Ann.574, 157 (1951)
- 20) R.Huisgen u. Ch.Rüchardt
Ann.601, 1, 21 (1956)
- 21) E.H.White
J.Amer.Chem.Soc. 77, 6014 (1955)
- 22) R.Huisgen
Angew.Chem. 67, 439 (1955)
- 23) A.Hantsch u. M.Lehmann
Ber.dtsch.chem.Ges. 35, 897 (1902)
- 24) E.A.Werner
J.Chem.Soc. (London) 115, 1093, 1919
- 25) F.Arndt u. J.Amende
Angew.Chem. 43, 444 (1930); 46, 47 (1933)
- 26) W.M.Jones, J.W.Wilson,Jr., F.B.Tutwiler
J.Amer.Chem.Soc. 85, 3309 (1963)
- 27) W.M.Jones, M.H.Grasley, W.S.Brey,Jr.,
J.Amer.Chem.Soc. 85, 2754 (1963)
- 28) T.K.Tandy,Jr., W.M.Jones
J.Org.Chem. 30, 4257 (1965)

- 29) W.Kirmse u. G.Wächtershäuser
unveröffentlicht
- 30) J.W.Baker, K.E.Cooper, C.K.Ingold
J.Chem.Soc. (London) 1928, 426
- 31) F.C.Whitmore, D.P.Langlois
J.Amer.Chem.Soc. 54, 3141 (1932)
- 32) F.C.Whitmore, R.S.Thorpe
J.Amer.Chem.Soc. 63, 1118 (1941)
- 33) J.D.Roberts, R.H.Mazur
J.Amer.Chem.Soc. 73, 2509 (1951)
- 34) A.Steitwieser, W.D.Schaeffer
J.Amer.Chem.Soc. 79, 2888 (1957)
- 35) E.J.Corey, R.F.Atkinson
J.Org.Chem. 29, 3703 (1964)
- 36) W.G.Young, L.J.Andrews
J.Amer.Chem.Soc. 66, 421 (1944)
- 37) K.L.Servis, J.D.Roberts
J.Amer.Chem.Soc. 87, 1331 (1965)
- 38) M.Vogel, J.D.Roberts
J.Amer.Chem.Soc. 88, 2262 (1966)
- 39) J.D.Roberts
J.Org.Chem. 31, 2000 (1966)
- 40) K.L.Servis, J.D.Roberts
Tetrahedron Letts. 1967, 1369
- 41) Z.Majerski, M.Nicoletić, S.Borčić, D.E.Sunko
Tetrahedron 23, 661 (1967)
- 42) G.J.Karabatsos, C.E.Orzech, Jr., S.Meyerson
J.Amer.Chem.Soc. 87, 4394 (1965)
- 43) G.J.Karabatsos, R.A.Mount, D.O.Rickter, S.Meyerson
J.Amer.Chem.Soc. 88, 5651 (1966)

- 44) G.J.Karabatsos, N.Hsi, S.Meyerson
J.Amer.Chem.Soc. 88, 5649 (1966)
- 45) A.T.Jurewicz, L.Friedman
J.Amer.Chem.Soc. 89, 149 (1967)
- 46) C.C.Lee, J.E.Kruger
Tetrahedron 23, 2539 (1967); J.Amer.Chem.Soc. 87, 3985,
3986 (1965)
- 47) F.C.Whitmore, D.P.Langlois
J.Amer.Chem.Soc. 54, 3441 (1932)
- 48) W.E.Bachmann, F.H.Moser
J.Amer.Chem.Soc. 54, 1124 (1932)
- 49) D.Y.Curtin, M.C.Crew
J.Amer.Chem.Soc. 76, 3719 (1954)
- 50) D.J.Cram, J.E.McCarty
J.Amer.Chem.Soc. 79, 2866 (1957)
- 51) B.M.Benjamin, C.J.Collins
J.Amer.Chem.Soc. 78, 4952 (1956)
- 52) B.M.Benjamin, H.J.Schaeffer, C.J.Collins
J.Amer.Chem.Soc. 79, 6160 (1957)
- 53) B.M.Benjamin, P.Wilder, C.J.Collins
J.Amer.Chem.Soc. 83, 3654 (1961)
- 54) R.Huisgen, H.Reimlinger
Ann. 599, 183 (1956)
- 55) J.A.Berson in
P.De Mayo, Molecular Rearrangements, Part. 1,
Int.Publ., N.Y. 1963, p.206
- 56) A.Streitwieser
J.Org.Chem. 22, 861 (1957)
- 57) D.W.Adamson, J.Kenner
J.Chem.Soc. (London) 1935, 286; 1937, 1551

- 58) D.Y.Curtin, S.M.Gerber
J.Amer.Chem.Soc. 74, 4052 (1952)
- 59) E.H.White, C.A.Elliger
J.Amer.Chem.Soc. 89, 165 (1967)
- 60) R.Huisgen, J.Reinertshofer
Ann.575, 197 (1952)
- 61) E.H.White, C.A.Aufdermarsh
J.Amer.Chem.Soc. 83, 1179 (1961)
- 62) H.Urbach
Diplomarbeit, Marburg 1967
- 63) J.N.Broensted
Chem.Rev.5, 231 (1928)
- 64) J.D.Roberts, E.A.McElhill, R.Armstrong
J.Amer.Chem.Soc. 71, 2923 (1949)
- 65) J.D.Roberts, W.T.Moreland
J.Amer.Chem.Soc. 75, 3165 (1953)
- 66) R.W.Taft, D.J.Smith
J.Amer.Chem.Soc. 76, 305 (1954)
- 67) F.Klages, K.Bott, P.Hegenberger
Chem.Ber. 98, 3765 (1965)
- 68) F.Klages, H.A.Jung, P.Hegenberger
Chem.Ber. 99, 1704 (1966)
- 69) J.D.Roberts, W.Watanabe, R.E.McMahon
J.Amer.Chem.Soc. 73, 760 (1951)
- 70) J.D.Roberts, C.M.Regan, I.Allen
J.Amer.Chem.Soc. 74, 3679 (1952)
- 71) R.H.DeWolfe, W.G.Young
Chem.Rev. 56, 755-85 (1956)
- 72) E.D.Hughes
Trans.Paraday Soc. 37, 606 (1941)

- 73) C.A.Vernon
J.Chem.Soc. (London) 1954, 4462
- 74) L.F.Hatch, H.E.Alexander
J.Amer.Chem.Soc. 72, 5643 (1950)
- 75) J.D.Roberts, W.G.Young, S.Winstein
J.Amer.Chem.Soc. 64, 2157 (1942)
- 76) W.G.Young
Abstract of the 12th National Organic Chemistry Symposium
of the Amer.Chem.Soc., 1951, pp.23-6
- 77) S.Winstein, E.Grunwald, H.W.Jones
J.Amer.Chem.Soc. 73, 2700 (1951)
- 78) W.G.Young, Ch.Shih
Chem.Rev. 56, 884 (1956)
- 79) K.B.Wiberg
Chem.Rev. 55, 713 (1955)
- 80) F.H.Westheimer
Chem.Rev. 61, 265 (1961)
- 81) E.A.Halevi
Progr.Phys.Org.Chem., Vol.1, p.109, Int.Publ.,New.York 1963
- 82) K.D.McMichael
J.Amer.Chem.Soc. 89, 2943 (1967)
- 83) R.B.Woodward, R.Hoffmann
J.Amer.Chem.Soc. 87, 395 (1965)
- 84) H.C.Longuett-Higgins, E.W.Abrahamson
J.Amer.Chem.Soc. 87, 2045 (1965)
- 85) K.Fukui
Tetrahedron Letts. 1965, 2009
- 86) C.H.De Puy, L.C.Schnack, J.W.Hausser, W.Wiedemann
J.Amer.Chem.Soc. 87, 4006 (1965); 88, 3343 (1966)
- 87) E.J.Corey, R.F.Atkinson
J.Org.Chem. 29, 3703 (1964)

- 88) J.D.Roberts, V.C.Chambers
J.Amer.Chem.Soc. 73, 5034 (1951)
- 89) J.A.Landgrebe, D.E.Applequist
J.Amer.Chem.Soc. 86, 1536 (1964)
- 90) S.J.Christol, R.M.Sequeira, C.H.DePuy
J.Amer.Chem.Soc. 87, 4007 (1965)
- 91) H.C.Brown, R.S.Fletcher, R.B.Johannessen
J.Amer.Chem.Soc. 73, 212 (1951)
- 92) J.H.Grommwell, M.A.Graff
J.Org.Chem. 17, 414 (1952)
- 93) J.A.Landgrebe, L.W.Becker
J.Amer.Chem.Soc. 89, 2505 (1967)
- 94) D.E.Applequist, G.F.Fanta
J.Amer.Chem.Soc. 82, 6362 (1960)
- 95) I.E.Hodgkins, R.I.Flores
J.Org.Chem. 28, 3356 (1963)
- 96) P.Lipp, J.Buchkremer, H.Seeles
Ann. 499, 1 (1932)
- 97) P.Lipp, C.Padberg
Ber.dtsch.chem.Ges. 54, 1316 (1921)
- 98) H.Hart, R.H.Martin
J.Amer.Chem.Soc. 82, 6362 (1960)
- 99) R.Pettit
J.Amer.Chem.Soc. 82, 1972 (1960)
- 100) K.V.Scherer, R.S.Lunt
J.Amer.Chem.Soc. 88, 2868 (1966)
- 101) H.Zollinger
Azo and Diazo Chemistry, Int.Publ., New York 1961
- 102) R.A.Moss
J.Org.Chem. 31, 1082 (1966)

- 103) W.M.Jones, M.H.Grasley, D.C.Baarda
J.Amer.Chem.Soc. 86, 912 (1964)
- 104) S.Nirdlinger, A.Acree
Am.Chem.Jour. 43, 381 (1910)
- 105) C.O.Hurd, S.C.Lui
J.Amer.Chem.Soc. 57, 2656 (1935)
- 106) J.Marx, L.Marx-Moll
Chem.Ber. 87, 1499 (1954)
- 107) H.Paul, I.Lange, A.Kausmann
Chem.Ber. 98, 1789 (1965)
- 108) I.Tabushi, K.Takagi, R.Oda
Tetrahedron Letts. 1964, 2075
- 109) I.Tabushi, K.Takagi, R.Oda
Nippon Kagaku Zasshi 85 (10), 701 (1964);
C.A.62, 14 655 b (1965)
- 110) I.Tabushi, K.Takagi, M.Okano, R.Oda
Tetrahedron 23, 2621 (1967)
- 111) H.Staudinger, A.Gaule
Ber.dtsch.chem.Ges. 49, 1897 (1916)
- 112) J.D.Roberts, W.Watanabe
J.Amer.Chem.Soc. 72, 4869 (1950)
- 113) K.B.Wiberg, J.M.Lavanish
J.Amer.Chem.Soc. 88, 5272 (1966)
- 114) Org.Synth.XV, 48
- 115) W.R.Angus, A.H.Leckie, C.L.Wilson
Proc.Roy.Soc.Ser.A 155, 184 (1936)
- 116) D.T.Lewis
J.Chem.Soc. (London) 1940, 32
- 117) F.T.Wall, W.F.Claussen
J.Amer.Chem.Soc. 61, 2812 (1939)

- 118) R.L.Rowland, W.L.Perry, S.Gerstein
J.Amer.Chem.Soc. 73, 3691 (1951)
- 119) C.E.Castro, R.D.Stephens
J.Amer.Chem.Soc. 86, 4358 (1964)
- 120) C.E.Castro
J.Amer.Chem.Soc. 83, 3262 (1961)
- 121) K.B.Wiberg, R.K.Barnes, J.Albin
J.Amer.Chem.Soc. 79, 4994 (1957)
- 122) S.J.Cristol, W.C.Firth
J.Org.Chem. 26, 280 (1961)
- 123) J.A.Davis, J.Henrynk, S.Carroll, J.Bunds, D.Johnson
J.Org.Chem. 30, 415 (1965)
- 124) J.J.Beereboom, C.Djerassi, D.Ginsberg, L.F.Fieser
J.Amer.Chem.Soc. 75, 3500 (1953)
- 125) P.S.Skell, A.Y.Garner
J.Amer.Chem.Soc. 78, 5430 (1956)
- 126) R.C.Woodworth, P.S.Skell
J.Amer.Chem.Soc. 79, 2542 (1957)
- 127) Organikum
VEB Deutscher Verlag d.Wissenschaften, Berlin 1964,S.367
- 128) C.E.Castro, W.C.Kray
J.Amer.Chem.Soc. 85, 2768 (1963); 88, 4447 (1966)
- 129) H.Lux, D.Sarre, J.Schaffelhofer
Chem.Ber. 97, 2301 (1964)
- 130) C.B.Gardenier, U.S. 2.412.882 (1946); C.A. 2427 (1947)
- 131) Org.Synth., Coll.Vol.I, 156
- 132) Org.Synth.,Vol. 24, 36
- 133) J.Weinstock
J.Org.Chem. 26, 3511 (1961)

- 134) V.Deulofeu
Anales Asoc.quim.Argentina 15, 418; C.Z. 1928, II, 2114
- 135) H.W.Coover, Jr., J.B.Dickey
U.S. 2.759.912 (1956); C.A.51, 2327 f (1957)
- 136) L.Henry
Ber.dtsch.Chem.Ges. 5, 455 (1872)
- 137) F.Weiss, R.Rusch
Bull.Soc.Chim.France 1964, 550
- 138) P.D.Bartlett, F.A.Tate
J.Amer.Chem.Soc., 75, 91 (1953)
- 139) M.C.Caserio, J.D.Roberts, M.Neemann, W.S.Johnson
J.Amer.Chem.Soc. 80, 2584 (1958)
- 140) M.Neemann, M.C.Caserio, J.D.Roberts, W.S.Johnson
Tetrahedron 6, 36 (1959)
- 141) E.Benzing
Angew.Chem. 71, 521 (1959)
- 142) H.-D.v.Scholz
Dissertation, Marburg 1967
- 143) H.J.Schladetsch
Dissertation, Marburg 1965
- 144) N.S.Bhacca, L.F.Johnson, J.N.Shoolery
High Resolution NMR Spectra Catalog I + II, Varian
Associates California, Palo Alto, 1962, 1963
- 145) H.Suhr
Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der org.
Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1965
- 146) A.Ledwith, E.C.Friedrich
J.Chem.Soc. (London) 1964, 504
- 147) K.Biemann
Mass Spectrometry, McGraw-Hill Book Comp., Inc., 1962

Die vorliegende Arbeit wurde von März 1965 bis September 1967 im Institut für organische Chemie der Philipps-Universität Marburg ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr.W.Kirmse, danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die stets gewährte wissenschaftliche Beratung und Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Dr.U.Zahorsky danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Lebenslauf

Am 25. November 1939 wurde ich, Dieter Hasselmann, als erstes Kind des Kaufmanns Karl-Heinz Hasselmann und seiner Ehefrau Gerda, geb. Evers, in Lübeck geboren.

Vom Frühjahr 1946 bis Ostern 1951 besuchte ich die "Volksschule am Stadtpark" in Lübeck. Von 1951 bis 1959 war ich Schüler des Johanneums zu Lübeck. Ich besuchte den naturwissenschaftlichen Zweig dieses Gymnasiums und bestand dort am 12. Februar 1959 das Abitur.

Von April 1959 bis März 1960 war ich als Wehrpflichtiger zur Deutschen Bundeswehr eingezogen.

Im Mai 1960 begann ich das Chemiestudium an der Philipps-Universität in Marburg/Lahn. Die Diplom-Chemiker-Vorprüfung legte ich am 29.-31. Oktober 1962 ab. Während des Sommersemestersemesters 1963 studierte ich an der Universität Hamburg. Vom Wintersemester 1963/64 an setzte ich mein Studium an der Philipps-Universität fort und legte dort am 23. Februar 1965 die mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Meine Diplomarbeit mit dem Thema "Reaktionen des Vinyl Diazomethans mit Säuren" fertigte ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Kirmse an.

Vom 1. Mai 1965 bis zum 31. Oktober 1966 war ich an der Philipps-Universität in Marburg/Lahn als vollbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft tätig. Seit dem 1. November 1966 bin ich dort als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle angestellt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Bär, Balli, Becker, Brehler, Dimroth, Engel, Grabowsky, Gunßer, Hengge, Kamke, Kirmse, Knapworst, Kockel, Kuhn, Lauer, Mahr, F.H. Müller, Musso, Nast, Pfeil, Remy, Schimank, M. Schmidt, W. Schmid, Schott, Starke, Sticker, Walcher, Winkler, Witzel.

